

PHILIPS TECHNISCH TIJDSCHRIFT

JAARGANG 26, 1964/65, no. 2

De vastestofmaser; principe en toepassing in de communicatie via satellieten

J. C. Walling en F. W. Smith

621.375.9:538.56

De maser in zijn praktische uitvoeringsvormen belichaamt een eigenaardige verbinding van elektronentechniek met vastestoffysica. Het onderstaande artikel tracht deze verbinding duidelijk te maken. Tevens wordt een vrij uitvoerige beschrijving gegeven van de lopendegolfmaser die in de Mullardlaboratoria ten dienste van de experimenten met de satellieten Telstar en Relay is geconstrueerd.

Inleiding

De vastestofmaser staat bekend als de gevoeligste versterker voor microgolven die op het ogenblik beschikbaar is. In principe is het mogelijk om met de maser signalen in het microgolfgebied met een energie van slechts enkele quanta te detecteren. De maser heeft dan ook eerst in de radioastronomie en later in de communicatietechniek grote belangstelling gewekt. Het spectaculaire succes van de projecten „Telstar” en „Relay”, waarmee via satellieten transcontinentale en transatlantische verbindingen tot stand worden gebracht, is voor een niet gering gedeelte te danken aan het gebruik van masers in de ontvangstations.

Het doel van dit artikel is, het principe, de constructie, de prestaties en de toepassing van de *lopendegolfmaser* te bespreken. We zullen speciaal aandacht besteden aan de maser die in de Mullardlaboratoria is ontwikkeld voor het grondstation voor de communicatie via satellieten van de British General Post Office te Goonhilly Down, Cornwall. Een voorlopige beschrijving van deze maser is reeds elders verschenen [1] [*].

De communicatie via satellieten

De eerste communicatie-experimenten met een kunstmatige aardsatelliet werden in 1960 uitgevoerd met apparatuur die door de Bell Laboratories was ontwikkeld, waarbij als satelliet de „Echo I” werd gebruikt, een gemetalliseerde ballon van 30 meter diameter [2]. De Echo I werd in augustus 1960 van Cape Kennedy gelanceerd in een vrijwel cirkelvormige baan op een hoogte van ongeveer 1600 km. De ballon werkt

als een passieve reflector voor signalen afkomstig van een zender op aarde; het gereflecteerde signaal wordt opgevangen door andere aardstations.

Het signaal wordt, over het hele circuit gerekend, verzwakt met een factor

$$L = \frac{(4\pi)^3 d_1^2 d_2^2}{G_1 G_2 \lambda^2 \sigma}$$

Hierin zijn d_1 en d_2 de afstanden van de twee grondstations tot de satelliet, G_1 en G_2 de antenneversterkingen van de twee stations vergeleken met een isotrope straler, λ de golflengte en σ de werkzame doorsnede voor verstrooiing van de satelliet; zie fig. 1.

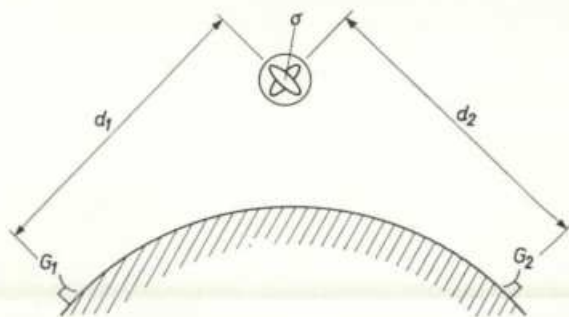


Fig. 1. De communicatie via een satelliet, schematisch voorgesteld. σ is de werkzame doorsnede van de satelliet. G_1 en G_2 zijn de antenneversterkingen van de aardstations.

Dr. J. C. Walling en F. W. Smith, B. Sc., zijn medewerkers van Mullard Research Laboratories, Redhill (Surrey), Engeland.

[*] Noot van de redactie: Gezien het feit dat het eenhedenstelsel van Gauss algemeen gebruikt wordt in de huidige literatuur over masers, hebben we ervan afgezien dit artikel over te zetten in het gerationaliseerde Giorgi-stelsel. In Aanhangsel III hebben we aangegeven hoe de omzetting zou moeten geschieden.
[1] J. C. Walling en F. W. Smith, Brit. Commun. and Electronics 9, 596-598, 1962.
[2] Bell Syst. tech. J. 40, no. 4, 1961.

Met deze formule kan men de grootte van het ontvangen signaal berekenen. Veronderstellen we dat de zender en de ontvanger antenneversterkingen hebben van ongeveer 45 dB (dit is voor de praktijk een redelijke waarde), dat de afstand tussen de stations 4800 km is, en dat de satelliet een werkzame doorsnede van 730 m² heeft en zich in de gunstigste positie ten opzichte van de grondstations bevindt, dan vinden we bij 2400 MHz voor de verzwakking ongeveer 180 dB. Met een 10-kW-zender is het ontvangen draaggolfvermogen dus 10⁻¹⁴ W. Signalen van deze sterkte verdrinken gemakkelijk in de ruis. Een goede ruisarme versterker met b.v. een bandbreedte van 1 MHz en een ruisgetal van 1,06 dB (equivalente ruistemperatuur ^[3] 50 °K) heeft een equivalent ingangsruisvermogen van 0,7 × 10⁻¹⁵ W en zou dus, in dit geval, slechts een signaal-ruisverhouding van ongeveer 10 dB opleveren.

Om een acceptabele signaal-ruisverhouding te bereiken, werden de oorspronkelijke experimenten uitgevoerd met ontvangers waarvan de bandbreedtes veel kleiner waren dan 1 MHz. Weliswaar hadden deze experimenten succes, maar uiteraard begrepsden de kleine bandbreedtes in ernstige mate de hoeveelheid informatie die overgezonden kon worden.

In een wereldomvattend communicatiesysteem is het wenselijk om de satelliet op een grotere hoogte te laten cirkelen dan de 1600 km van Echo I, zodat de periodes van wederzijds contact tussen de grondstations langer zijn. Dit impliceert echter een nog grotere verzwakking van de signalen.

In de tweede serie communicatiesatellieten, — „Telstar”, ontwikkeld door de Bell Laboratories en in 1962 gelanceerd ^[4], en „Relay”, ontwikkeld door R.C.A. voor de N.A.S.A. en in 1963 gelanceerd ^[5] — gebruiken men relaiszenders in de satelliet. In dit systeem wordt het signaal van een grondstation door de satelliet ontvangen, overgezet op een andere frequentie, versterkt en weer uitgezonden met een vermogen van ongeveer 2 W (Telstar I en II) of 10 W (Relay I). Door op deze

wijze versterking in het systeem aan te brengen, kan men zowel een grotere hoogte voor de satelliet kiezen en daarmee langere periodes van wederzijds contact tussen de grondstations realiseren, alsook de bandbreedte vergroten. Overigens is een grotere hoogte ook een noodzaak voor een actieve satelliet, omdat de stralingsgordels van Van Allen vermeden moeten worden.

Voor deze experimenten heeft men tevens zeer geraffineerde antennes gebouwd, met versterkingen van meer dan 55 dB, waarmee werd bereikt dat de sterkte van een door Telstar I uitgezonden signaal op een afstand van 4000 à 10 000 km na ontvangst 10⁻¹² à 10⁻¹³ W was. Dit volgt uit de verhouding van het bij de antenne ontvangen vermogen P_A tot het door de satelliet vrijwel isotroop uitgezonden vermogen P_S :

$$\frac{P_A}{P_S} = \frac{GA^2}{16\pi^2 d^2} \quad (G = \text{antenneversterking}).$$

De bandbreedte van het systeem met een relaiszender in de satelliet kan vergroot worden tot ongeveer 25 MHz. Immers, het equivalente ruisvermogen aan de ingang dat door een versterker met deze bandbreedte en een ruistemperatuur van 50 °K geïntroduceerd wordt, is 1,75 × 10⁻¹⁴ W, zodat nu de signaal-ruisverhouding groter is dan 10 dB, zelfs voor afstanden tot 10 000 km. De totale signaal-ruisverhouding wordt gewoonlijk nog verbeterd door gebruik te maken van verfijnde modulatie technieken zoals bredeband-frequentiemodulatie met FM terugkoppeling ^[5].

Uit het voorgaande volgt dat men, om een communicatiesysteem met grote bandbreedte te kunnen realiseren met satellietzenders, waarvan het vermogen bij de huidige stand van de techniek beperkt is tot enkele watts, ontvangers nodig heeft met een ruistemperatuur van de orde van 50 °K of minder. Het is dus duidelijk dat grote zorg besteed dient te worden aan de beperking van ruis in het ontvangststelsel; in het bijzonder moet de eerste trap van de versterker een zo laag mogelijke ruistemperatuur hebben — voor deze eerste trap dient dus een maser te worden gebruikt.

In het ontvangstation te Goonhilly Down is de maser gemonteerd in een cabine aan de achterkant van een draaibare parabolische spiegelantenne van 26 m diameter (fig. 2). In fig. 3 ziet men de maser klaar voor gebruik in de cabine.

De combinatie van deze parabolische antenne en de maser resulteert in een ontvangststelsel dat de vereiste hoge mate van gerichtheid en zeer lage ruistemperatuur bezit.

Grondprincipes van de maser

Alvorens over te gaan tot de beschrijving van de hier toegepaste maser, zullen we in het kort het principe

^[3] De equivalente ruistemperatuur T van een versterker is de temperatuur die een aangepaste impedantie aan de ingang van de versterker zou moeten hebben om een ruis te veroorzaken gelijk aan de ruis die door de versterker zelf aan het signaal wordt toegevoegd. Anderzijds is het ruisgetal F van de versterker per definitie:

$$F = \left(\frac{\text{signaal}}{\text{ruis}} \right)_{\text{ingang}} / \left(\frac{\text{signaal}}{\text{ruis}} \right)_{\text{uitgang}},$$

als de ruis aan de ingang gegenereerd wordt door een aangepaste impedantie op temperatuur $T_s = 290$ °K. Hieruit volgt:

$$F = 1 + \frac{T}{290}.$$

^[4] The Telstar experiment, Bell Syst. tech. J. 42, no. 4 (deel I), 1963.

^[5] Programme and Conference Digest, I.E.E. Conference on Satellite Communications, Session 8, nov. 1962.

^[6] J. P. Gordon, H. J. Zeiger en C. H. Townes, Phys. Rev. 99, 1264, 1955.

Fig. 2. De parabolische antenne van het ontvangstation voor de communicatie via satellieten in Goonhilly Down, Cornwall. Deze antenne wordt gebruikt om signalen van „Telstar” en „Relay” te ontvangen. De diameter bedraagt 26 m. De pijl geeft de plaats aan van de cabine waarin de maser is gemonteerd. (Reproductie met toestemming van de British General Post Office.)



van de maser bespreken. Aan de maser ligt ten grondslag de *gestimuleerde emissie van elektromagnetische energie*, zoals dit ook in de naam tot uiting komt: „microwave amplification by stimulated emission of radiation” [6]. De elektromagnetische energie wordt uitgezonden door deeltjes die twee gequantiseerde energietoestanden hebben en van de hoogste naar de laagste toestand overgaan. In de vastestofmaser van Bloembergen is het verschijnsel dat tot de betreffende energietoestanden aanleiding geeft, de paramagnetische resonantie. Deze paramagnetische resonantie, en de daarbij eventueel optredende gestimuleerde emissie, zullen we nu eerst bespreken voor het eenvoudige geval van een verzameling van vrije elektronen.

Elk elektron van de verzameling bezit een spin

$h/4\pi$ en een magnetisch moment van één Bohr-magneton β :

$$\beta = \frac{eh}{4\pi mc}, \quad \dots \quad (1)$$

waarin e de lading en m de massa van het elektron is, h de constante van Planck en c de lichtsnelheid. Als het systeem zich in een statisch magneetveld H_0 bevindt, zijn er voor elk elektron twee energietoestanden (energieniveaus) mogelijk met een energieverschil

$$\Delta E = 2 \beta H_0. \quad \dots \quad (2)$$

In thermisch evenwicht voldoen de bezettingen n_1 en n_2 van de niveaus aan de Boltzmannstatistiek:

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad \dots \quad (3)$$

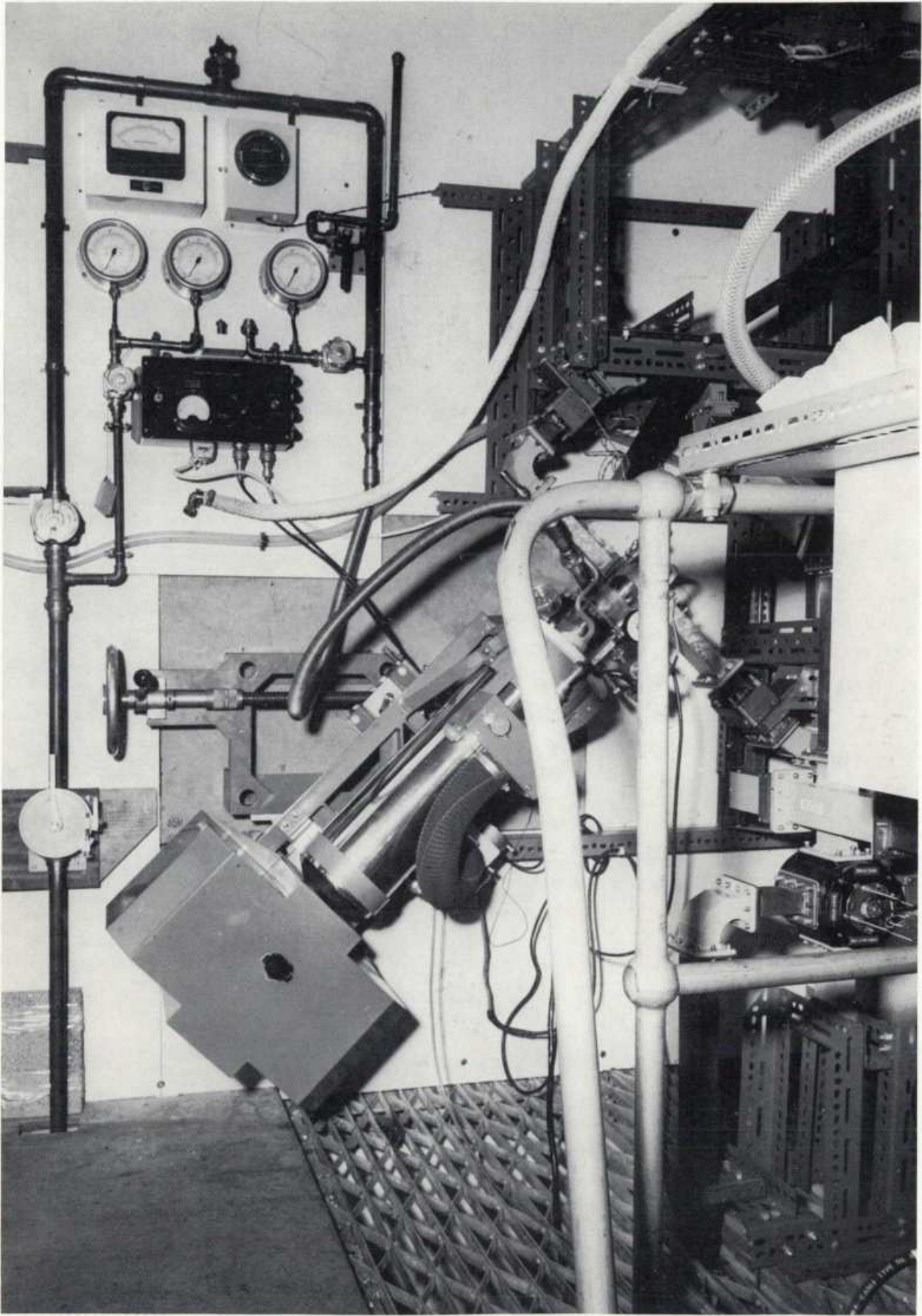


Fig. 3. De lopendegolfmaser klaar voor gebruik gemonteerd in de cabine aan de parabolische antenne van fig. 2. (Reproductie met toestemming van de British General Post Office.)

waarin de index 1 op het laagste, 2 op het hoogste niveau slaat. Einstein^[7] heeft aangetoond dat, wanneer elektromagnetische straling met frequentie f , gegeven door

$$hf = \Delta E, \quad \dots \dots \dots (4)$$

op het systeem valt, overgangen *gestimuleerd* worden van niveau 1 naar 2 en van 2 naar 1, en dat de overgangen in beide richtingen even waarschijnlijk zijn. Voor de resonantiefrequentie vinden we uit verg. (2) en (4):

$$f = \frac{eH_0}{2\pi mc} \cdot \dots \dots \dots (5)$$

Resonante wisselwerking van deze aard tussen een systeem van spins en een stralingsveld noemt men paramagnetische resonantie.

Een aantal aspecten van deze wisselwerking kan men in klassieke termen beschrijven. De verzameling elektronen in een magneetveld $\mathbf{H}$ heeft een netto magnetisch moment $\mathbf{M}$ en een netto impulsmoment $(1/\gamma)\mathbf{M}$. De gyromagnetische verhouding γ is e/mc voor vrije elektronen. In het algemeen is $\gamma = ge/2mc$, waarin g de spectroscopische splitsingsfactor is (2 voor vrije elektronen). De bewegingsvergelijking voor het impulsmoment van het systeem is:

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\mathbf{M}}{dt} = \mathbf{M} \times \mathbf{H} \cdot \dots \dots \dots (6)$$

Stel het magneetveld $\mathbf{H}$ heeft een grote statische component $H_z = H_0$ en kleine, evenredig met $e^{j\omega t}$ oscillerende, componenten H_x en H_y . Dan is M_z onafhankelijk van de tijd en voor M_x en M_y geldt:

$$\frac{dM_x}{dt} = j\omega M_x = \gamma M_y H_0 - \gamma M_z H_y,$$

$$\frac{dM_y}{dt} = j\omega M_y = \gamma M_z H_x - \gamma M_x H_0.$$

Stellen we $\omega_0 = \gamma H_0$ en ontbinden we de (x, y) -magnetisatie en het (x, y) -veld in links en rechts circulair gepolariseerde componenten: $M_x + jM_y = M_+$ en $M_x - jM_y = M_-$, $H_x + jH_y = H_+$ en $H_x - jH_y = H_-$, dan vinden we:

$$M_+ = \frac{\gamma M_z}{\omega + \omega_0} H_+,$$

$$M_- = \frac{-\gamma M_z}{\omega - \omega_0} H_-.$$

Uit deze vergelijkingen blijkt duidelijk het resonante karakter van de wisselwerking: een rechts circulair gepolariseerd veld exciteert een rechts circulair gepolariseerde magnetisatie voor $\omega \approx \omega_0$, terwijl voor een

tegengesteld gericht statisch veld ($\omega \approx -\omega_0$) resonantie optreedt voor links draaiende polarisatie. In dit klassieke beeld voert de magnetisatie een precessiebeweging met frequentie ω_0 uit om de richting van het statische veld.

Met deze klassieke analyse hebben we dus laten zien dat paramagnetische resonantie een wisselwerking is van een hoogfrequent magneetveld met het magnetische moment van een spinsysteem in een statisch veld, en dat deze wisselwerking alleen optreedt als het magneetveld de juiste frequentie heeft en een circulair gepolariseerde component bevat van de juiste richting. De eerder besproken twee energieniveaus corresponderen in het klassieke beeld met een parallelle en een antiparallelle oriëntatie van de magnetische momenten van de individuele elektronen ten opzichte van het statische veld.

We hebben gezien dat in het twee-niveausysteem overgangen tussen de niveaus gestimuleerd worden met een gelijke waarschijnlijkheid per elektron voor de beide richtingen. Overgangen naar beneden gaan gepaard met emissie van straling, overgangen naar boven met absorptie. De uitgezonden straling bij een sprong naar beneden is coherent en in fase met de oorspronkelijke stimulerende straling. Hoewel de waarschijnlijkheden van overgangen naar boven en van die naar beneden per elektron gelijk zijn, is voor een oorspronkelijk in thermisch evenwicht verkerend systeem, ten gevolge van de Boltzmann-verdeling (verg. 3), het totale aantal sprongen naar boven groter dan dat naar beneden. Dit resulteert dus in het absorberen van energie uit de opvallende straling.

De grondgedachte van de maser is nu deze: Als men er op de een of andere wijze in slaagt de verdeling van de elektronen over de niveaus zodanig te veranderen dat er zich in het bovenste niveau *meer* bevinden dan in het onderste, dan zal de gestimuleerde emissie de absorptie overheersen en zal er, aangezien de uitgaande straling in fase is met de stimulerende straling, versterking van het oorspronkelijke signaal optreden. Bij microgolffrequenties treedt paramagnetische resonantie op in velden die eenvoudig te verwezenlijken zijn (1000 Oe bij 2,8 GHz volgens verg. 5), zodat dit verschijnsel de mogelijkheid van microgolfversterking inhoudt. Hoewel het bij systemen met twee niveaus in de vaste stof mogelijk is de bezettingen te inverteren^[8], kan de inversie gedurende het gebruik ervan voor versterking niet in stand gehouden worden; een continue versterking wordt dus niet verkregen. Pas toen Bloembergen in 1956 de maser met *drie* niveaus bedacht^[9],

[7] A. Einstein, Phys. Z. **18**, 121, 1917.

[8] Voor een overzicht van de desbetreffende mogelijkheden, zie J. P. Wittke, Proc. I.R.E. **45**, 291, 1957.

[9] N. Bloembergen, Phys. Rev. **104**, 324, 1956.

was er een methode gegeven om met een spinsysteem microgolven continu te versterken.

Paramagnetische ionen in kristallen

In de maser met drie niveaus hebben we niet te maken met een verzameling elektronen maar met paramagnetische ionen in een kristalrooster.

De magnetische eigenschappen van paramagnetische ionen kunnen nogal gecompliceerd zijn, doordat we zowel met de spin als met de baanbeweging van de ongepaarde elektronen te maken hebben. Zowel spin als baan hebben een impulsmoment en daarmee geassocieerd een magnetisch moment. Karakteriseren we spin- en baanimpulsmoment resp. met quantumgetallen S en L , dan zijn de corresponderende impulsmomenten en magnetische momenten respectievelijk:

$$\text{voor de spin: } \frac{h}{2\pi} \sqrt{S(S+1)} \quad \text{en} \quad -\frac{g_S \beta h}{2\pi} \sqrt{S(S+1)},$$

$$\text{voor de baan: } \frac{h}{2\pi} \sqrt{L(L+1)} \quad \text{en} \quad -\frac{g_L \beta h}{2\pi} \sqrt{L(L+1)},$$

waarin β het Bohr-magneton (verg. 1) is en g_S en g_L de spectroscopische splitsingsfactoren voor spin en baan zijn. Daar echter $g_S = 2$ en $g_L = 1$, is er geen eenvoudig verband tussen het resulterende magnetische moment en het impulsmoment. Voor vrije ionen wordt dit laatste gekarakteriseerd door een quantumgetal J , zijnde de vectorsom van L en S , waarvan de grootte $(h/2\pi) \sqrt{J(J+1)}$ is. Het resulterend magnetisch moment is $-(g_J \beta h/2\pi) \sqrt{J(J+1)}$, waarin g_J de splitsingsfactor van Landé is. In een magneetveld heeft een dergelijk ion de keus tussen $(2J+1)$ energieniveaus op gelijke afstand.

Een gedetailleerde behandeling van het effect dat het elektrische veld, opgewekt door de naburige ionen van het kristalrooster, heeft op het paramagnetisch ion, valt buiten de opzet van dit artikel; voor een uitvoerige behandeling van dit onderwerp verwijzen we naar het artikel van Bleaney en Stevens^[10]. Wel willen we opmerken dat het effect van dit kristalveld afhangt van zijn symmetrie en van de onderlinge verhouding van de grootten van het uitwendige veld en van de spin-baankoppeling in de paramagnetische ionen.

In de meeste masermaterialen veroorzaakt het kristalveld grote energieverschillen (overeenkomend met frequenties in het optische gebied van het spectrum) tussen de verschillende baantoestanden; bij normale temperaturen is hiervan alleen het laagste niveau bezet (verg. 3). Zo is b.v. de grondtoestand van Cr^{3+} (het actieve paramagnetische ion in robijn — tot heden het meest gebruikte masermateriaal) door een kristalveld van kubische symmetrie gesplitst in een enkelvoudige baantoestand en twee drievoudig ont-

aarde baantoestanden met veel hogere energie (fig. 4a). Een ion in de laagste toestand heeft geen netto baanimpulsmoment en het paramagnetisme van het materiaal berust uitsluitend op de spin. Er zijn drie ongepaarde elektronen in dit ion en dus vier spintoestanden, alle met dezelfde energie (viervoudige spinontaarding). Ten gevolge van afwijkingen van de kubische symmetrie in het kristalveld en van een zwakke spin-baankoppeling wordt het viervoudig ontlaarde laagste niveau gesplitst in twee tweevoudig ontlaarde niveaus. Dit is de zg. nulveldsplitsing van de grondtoestand, die in het algemeen correspondeert met frequenties in het microgolvengebied (in robijn is de nulveldsplitsing 11,46 GHz; zie fig. 4b).

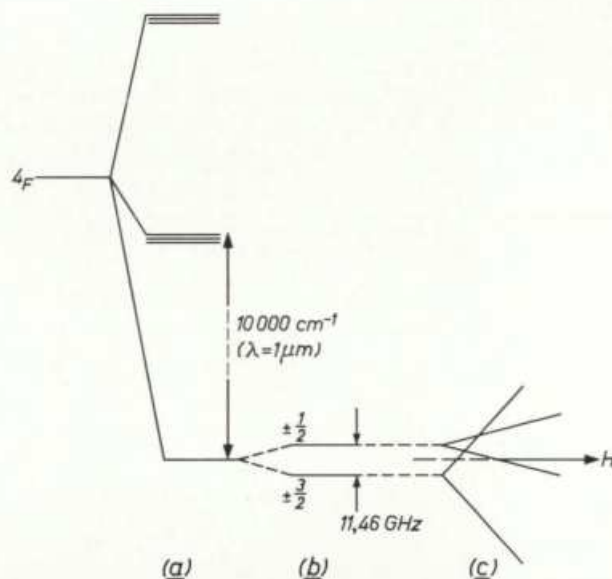


Fig. 4. Energieniveauschema van het vrije chroom(Cr^{3+})-ion, ter illustratie van de splitsing van de grondtoestand door een kubisch kristalveld met een trigonale vervorming. a) De splitsing van de baanniveaus door een kristalveld met kubische symmetrie. b) De gedeeltelijke opheffing van de viervoudige spin-ontaarding van het laagste baanniveau door de samenwerking van de trigonale (niet-kubische) component van het kristalveld en de spin-baankoppeling („nulveldsplitsing”). c) De Zeeman-splitsing van de niveaus in een magneetveld H .

In een uitwendig statisch magneetveld wordt elk van deze tweevoudig ontlaarde niveaus in de grondtoestand verder gesplitst, en het zijn de aldus ontstane Zeeman-niveaus waarmee we in de maser te maken hebben (fig. 4c). (Deze niveaus zijn genoemd naar Zeeman omdat dit soort niveausplitsing de oorzaak is van de splitsing van optische spectraallijnen in een magneetveld, die voor het eerst door Zeeman is waargenomen in 1896.)

De Zeeman-splitsing hangt af van de grootte en de richting van het magneetveld ten opzichte van het kristalveld. Als het kristalveld axiaalsymmetrisch is en het magneetveld evenwijdig aan de symmetrie-as, is de Zeeman-splitsing evenredig met het magneetveld; de

spintoestanden kunnen dan elk gekarakteriseerd worden met een magnetisch quantumgetal m (de component van het impulsmoment langs het magneetveld is dan $mh/2\pi$). Zulke toestanden heten „zuivere toestanden”. Voor een ion met drie ongepaarde elektronen (zoals Cr^{3+}) zijn de mogelijke waarden voor m : $+3/2$, $+1/2$, $-1/2$ en $-3/2$.

Alleen overgangen tussen niveaus waarvoor $\Delta m = \pm 1$ zijn toegestaan. In het algemene geval echter, waarin het magneetveld niet evenwijdig is met de symmetrie-as van het kristalveld, is de splitsing niet evenredig met het magneetveld. Dit ziet men in fig. 5, het energieniveauschema van het chroomion in robijn als het magneetveld loodrecht staat op de kristalveldas. Bovendien zijn deze toestanden geen zuivere toestanden maar lineaire combinaties van zuivere toestanden; zij kunnen niet meer elk gekarakteriseerd worden door een magnetisch quantumgetal m — zulke toestanden heten „gemengde toestanden”. Als gevolg van deze menging zijn nu overgangen mogelijk tussen elk paar niveau, hoewel niet alle overgangen even waarschijnlijk zijn.

De maser met drie niveaus

In het voorgaande hebben we in grote lijnen gezien waardoor de Zeeman-niveaus van de grondtoestand

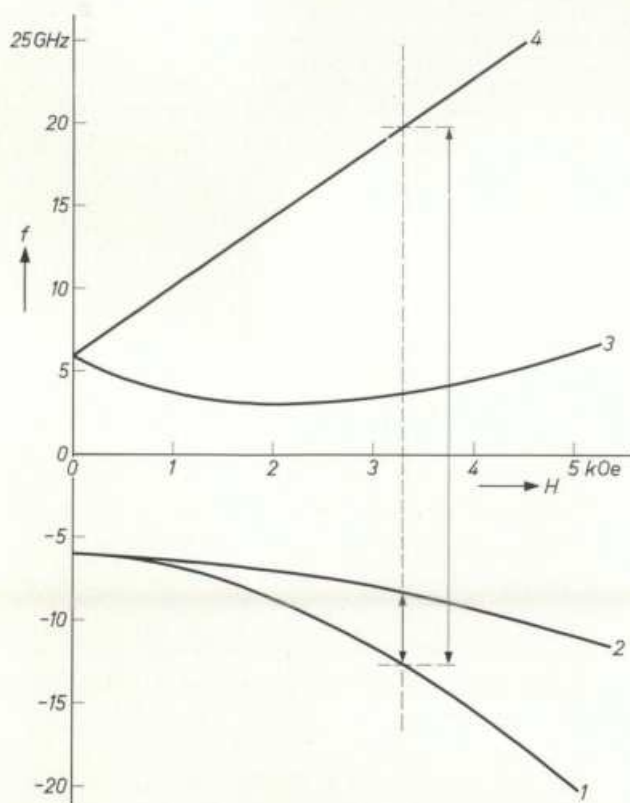


Fig. 5. De Zeeman-niveaus van de Cr^{3+} -ionen in robijn (Al_2O_3 met Cr^{3+}) als functies van het magneetveld H indien het magneetveld loodrecht op de driedubbele symmetrie-as van het kristalveld staat. De pijlen geven de pompovergang 1-4 (30 150 MHz) en de signaalovergang 1-2 (4170 MHz) in een veld van 3280 Oe aan, die in de beschreven maser gebruikt worden.

van paramagnetische ionen in een kristal bepaald worden. Bloembergen heeft in 1956 gewezen op een eenvoudige methode om een continu geïnverteerde bezetting tussen twee van deze niveaus te verkrijgen; een methode die de grondslag vormt voor de continu werkende vastestofmaser zoals we die thans kennen.

We beschouwen een systeem met drie Zeeman-niveaus op ongelijke afstand (fig. 6). Stel we hebben

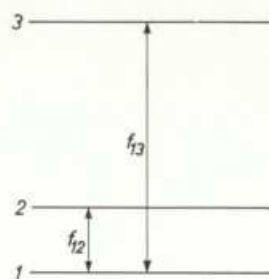


Fig. 6. Energieschema van een drie-niveausysteem. f_{12} signaalfrequentie; f_{13} pompfrequentie.

twee stimulerende signalen, die frequenties f_{12} en f_{13} hebben en die overgangen tussen de niveaus 1 en 2 en tussen 1 en 3 teweegbrengen met waarschijnlijkheden W_{12} resp. W_{13} ($W_{12} = W_{21}$, $W_{13} = W_{31}$). Behalve deze door uitwendige signalen gestimuleerde overgangen zijn er nog de spontane overgangen naar beneden en de thermische overgangen, die verantwoordelijk zijn voor de energieuitwisseling tussen het spinsysteem en het rooster en die daarom de snelheid bepalen waarmee een verstoord thermisch evenwicht zich herstelt — de zg. spin-roosterrelaxatie. De laatstgenoemde overgangen zijn stralingsloos en de waarschijnlijkheden voor hun optreden (w_{12} , w_{21} , w_{13} , w_{31} , w_{23} en w_{32}) zijn verschillend in de twee richtingen. De spontane overgangen zijn in het microgolfgebied zeer onwaarschijnlijk; zij kunnen in deze discussie verwaarloosd worden. Voor de bezettingsdichtheden n_1 , n_2 en n_3 van de niveaus 1, 2 en 3 geldt:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -n_1(W_{13} + w_{13} + W_{12} + w_{12}) + \\ &\quad + n_2(W_{21} + w_{21}) + n_3(W_{31} + w_{31}) \\ \frac{dn_2}{dt} &= -n_2(W_{21} + w_{21} + w_{23}) + \\ &\quad + n_1(W_{12} + w_{12}) + n_3(w_{32}) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Als er geen signalen op het systeem werken, worden de bezettingen in thermisch evenwicht gegeven door de

[10] B. Bleaney en K. W. H. Stevens, Rep. Prog. Phys. **16**, 108, 1953. — Voor een inleidend artikel over dit onderwerp, zie ook: J. S. van Wieringen, Paramagnetische resonantie, Philips techn. T. **19**, 325, 1957.

Boltzmann-verdeling (verg. 3), en uit het principe van het gedetailleerde evenwicht ^[11] volgt:

$$\left. \begin{aligned} \frac{w_{13}}{w_{31}} &= \left(\frac{n_3}{n_1} \right)_0 = \exp \left(-\frac{hf_{13}}{kT} \right) \\ \frac{w_{12}}{w_{21}} &= \left(\frac{n_2}{n_1} \right)_0 = \exp \left(-\frac{hf_{12}}{kT} \right) \\ \frac{w_{23}}{w_{32}} &= \left(\frac{n_3}{n_2} \right)_0 = \exp \left(-\frac{hf_{23}}{kT} \right) \end{aligned} \right\} \dots (8)$$

waarin de index 0 slaat op thermisch evenwicht. Als we nu W_{13} zeer groot maken door de amplitude van het signaal met frequentie f_{13} zeer groot te maken, wordt de overgang 1-3 verzadigd, dat wil zeggen: de bezettingen van de niveaus 1 en 3 worden gelijk. Dan volgt uit (7) en (8) voor evenwicht ($dn_1/dt = dn_2/dt = 0$):

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{w_{23} \exp(hf_{23}/kT) + W_{12} + w_{12}}{W_{12} + w_{12} \exp(hf_{12}/kT) + w_{23}} \dots (9)$$

Als het signaal van frequentie f_{12} zo zwak is dat we W_{12} in (9) kunnen verwaarlozen, vinden we:

$$\frac{n_2 - n_1}{N} = \frac{w_{23} [\exp(hf_{23}/kT) - 1] - w_{12} [\exp(hf_{12}/kT) - 1]}{w_{23} [2 + \exp(hf_{23}/kT)] + w_{12} [2 \exp(hf_{12}/kT) + 1]} \dots (10)$$

waarin $N = n_1 + n_2 + n_3 = 2n_1 + n_2$ het totale aantal actieve ionen is. Het resultaat is dus dat men in een systeem met drie niveaus de bezetting van niveau 2 groter kan maken dan die van niveau 1 door een sterk signaal met frequentie f_{13} (de zg. „pomp”) toe te voeren, waarbij voldaan moet zijn aan de voorwaarde:

$$w_{23} [\exp(hf_{23}/kT) - 1] > w_{12} [\exp(hf_{12}/kT) - 1]. \quad (11)$$

Indien zowel hf_{23} als $hf_{12} \ll kT$ is, wordt dit:

$$w_{23}f_{23} > w_{12}f_{12} \dots (12)$$

Bij gebrek aan gedetailleerde kennis van de verhouding van de thermische overgangswaarschijnlijkheden w_{12} en w_{23} veronderstelt men gewoonlijk dat zij gelijk zijn, hetgeen wellicht niet al te ver van de waarheid is, vooropgesteld dat we met frequenties van dezelfde grootte-orde te maken hebben. Als we dit aannemen, wordt de voorwaarde voor maserwerking dat de pompfrequentie $f_{13} (= f_{12} + f_{23})$ groter dan tweemaal de signaalfrequentie f_{12} moet zijn.

De werking van de drie-niveaumaser wordt geïllustreerd door fig. 7, waarin de bezetting is uitgezet tegen de energie. De bezettingen van de niveaus 1 en 3 die ontstaan ten gevolge van het pompsignaal, zijn aangegeven met dikke lijnen. Hoe lager de temperatuur des te groter wordt het bezettingsverschil $n_2 - n_1$; dit is een

van de redenen waarom men masers gewoonlijk bij zeer lage temperaturen laat werken.

In de meeste masers worden maserkristallen gebruikt waarin het actieve ion Cr^{3+} is (b.v. robijn, chroomcyanide, smaragd, rutiel), dat, zoals we zagen, vier Zeeman-niveaus in de grondtoestand heeft. Met

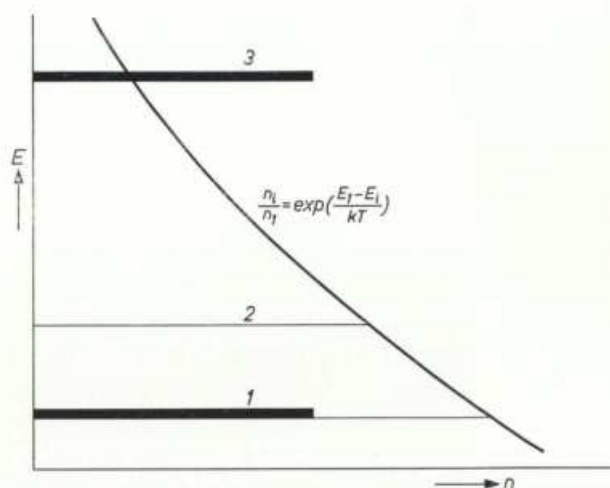


Fig. 7. Bezettingsinversie in een systeem met drie niveaus. De bezetting is horizontaal uitgezet voor de drie energieniveaus. De exponentiële kromme geeft de Boltzmann-verdeling aan voor thermisch evenwicht bij een gegeven temperatuur. De dikke lijnen zijn de bezettingen van de niveaus 1 en 3 als de pomp in werking is. De relatieve bezetting van niveau 2 wordt dan bepaald door de thermische overgangswaarschijnlijkheden w_{12} en w_{23} . Is $w_{23}f_{23} > w_{12}f_{12}$, dan ontstaat er een bezettingsinversie tussen de niveaus 1 en 2 (in het tegenovergestelde geval, $w_{23}f_{23} < w_{12}f_{12}$, zouden de bezettingen van 2 en 3 geïnverteerd worden).

dit materiaal kan toch ook een drie-niveaumaser worden gemaakt door drie van de vier niveaus te gebruiken; de vergelijkingen van de bezettingen worden nu echter wat ingewikkelder ten gevolge van het groter aantal mogelijke relaxatieprocessen. Het feit dat we vier niveaus hebben, kan in speciale situaties worden benut door een dubbel werkende pomp („push-pull” pomp) te gebruiken. Dit zijn de situaties waarin de energieniveaus volkomen symmetrisch liggen — hetgeen zich b.v. voordoet in robijn als de hoek tussen de richting van het uitwendige magnetveld en de kristallas $\arccos(1/\sqrt{3}) = 54^\circ 44'$ is. Het signaal correspondeert dan met de overgang tussen de niveaus 2 en 3, en de pomp werkt op de overgang tussen 1 en 3 en die tussen 2 en 4; een pomp van één frequentie verzadigt nu dus zowel de overgang 1-3 als de overgang 2-4 ^[12] (fig. 8).

Gemakshalve drukt men soms het geïnverteerde bezettingsverschil (Δn) uit in het bezettingsverschil in thermisch evenwicht (Δn_0) met behulp van de relatie:

$$\Delta n = -I \Delta n_0,$$

waarin I gedefinieerd is als „de inversie”.

Overgangswaarschijnheden

De waarschijnlijkheid W_{ij} dat een gegeven hoogfrequent magneetveld een overgang tussen een gegeven paar Zeeman-niveaus i en j stimuleert, is een essentiële parameter in het ontwerp van een maser. Deze waarschijnlijkheid kan met behulp van de storingstheorie berekend worden, maar wij zullen hier volstaan met een vermelding van het resultaat:

$$W_{ij} = W_{ji} = \frac{1}{4} \gamma^2 \varphi(f) |(\mathbf{A} + j\mathbf{B})(\mathbf{H} + j\mathbf{H}')|^2, \quad (13)$$

en met een korte discussie van deze formule en de daarin optredende grootheden. γ is de al eerder genoemde gyromagnetische verhouding:

$$\gamma = \frac{2\pi g\beta}{h} \quad (14)$$

$\varphi(f)$ is een lijnvormfunctie (genormeerd, d.w.z. er is aan:

$$\int_0^\infty \varphi(f) df = 1$$

voldaan), waarin tot uitdrukking komt dat de energieniveaus een eindige breedte hebben, zodat resonante wisselwerking niet alleen bij signaalfrequenties gelijk

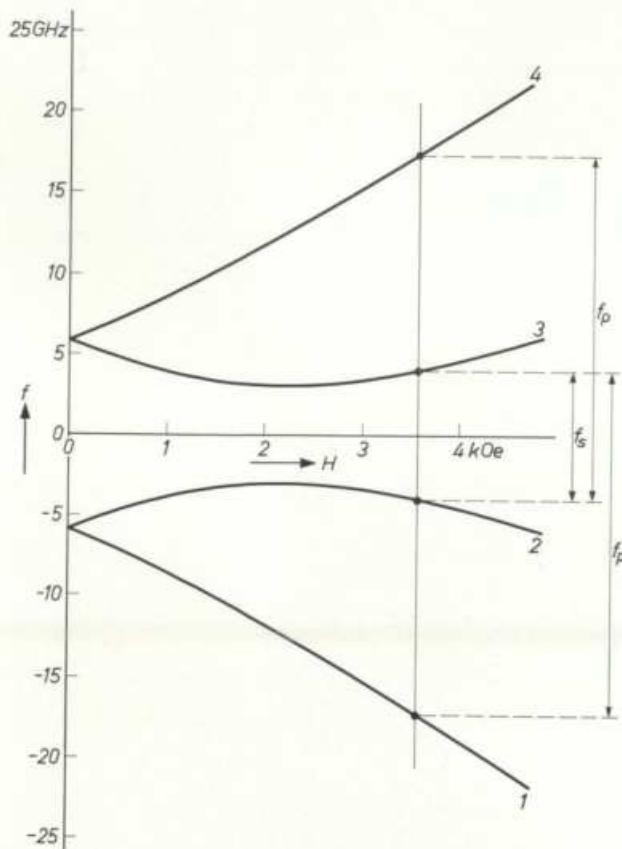


Fig. 8. „Push-pull” pompen. De Zeeman-niveaus van de grondtoestand in robijn zijn volledig symmetrisch als het magneetveld een hoek van $54^\circ 44'$ met de kristalveldas maakt. f_s frequentie van het signaal dat overgangen 2-3 induceert. f_p frequentie van de pomp die zowel de overgang 1-3 als de overgang 2-4 verzadigt.

aan f_0 maar ook bij frequenties daar omheen optreedt. Deze eindige breedte ontstaat doordat een gegeven ion slechts een eindige tijd in een niveau verblijft voordat het zijn energie uitwisselt met een ander ion (of met het rooster). Indien wisselwerking tussen naburige ionen (dipool-dipool of spin-spin) het bepalende proces is, is $\varphi(f)$ een „Lorentz-lijnvormfunctie”:

$$\varphi(f) = \frac{2/T_2}{4\pi^2 (f-f_0)^2 + 1/T_2^2} \quad (15)$$

Hierin is T_2 de relaxatietijd die de wisselwerking karakteriseert; de waarde hiervan is van de grootte-orde 10^{-9} s. T_2 bepaalt de paramagnetische lijnbreedte, deze is $1/\pi T_2$.

Het hoogfrequente magneetveld wordt vertegenwoordigd door de factor $\mathbf{H} + j\mathbf{H}'$ (dat wil zeggen: het echte hoogfrequente magneetveld is het reële gedeelte van $(\mathbf{H} + j\mathbf{H}') \exp(2\pi j f t)$). $\mathbf{H}$ en $\mathbf{H}'$ zijn twee onderling loodrechte magnetische veldvectoren.

$\mathbf{A}$ en $\mathbf{B}$ zijn twee onderling loodrechte vectoren (de zg. matrixelementvectoren), waarvan de grootte en de richting berekend kunnen worden [13] als men het paramagnetische resonantiespectrum van het ion in het gegeven kristalveld kent. Voor overgangen tussen zuivere toestanden zijn $\mathbf{A}$ en $\mathbf{B}$ even groot en in het algemeen van de orde 1 voor toegestane overgangen (ze zijn nul voor verboden overgangen). Voor zuivere toestanden kan men nu uit verg. 13 aflezen dat de overgangswaarschijnlijkheid maximaal is als het hoogfrequente veld in de goede richting circulair gepolariseerd is, dit in overeenstemming met onze vroegere klassieke analyse.

In het algemeen hebben we echter niet te maken met zuivere toestanden en zijn $\mathbf{A}$ en $\mathbf{B}$ voor een bepaalde overgang niet gelijk: ze hangen zowel van de grootte van het statische magneetveld af als van de hoek α die dit veld met de kristalas maakt. Ter illustratie zijn in fig. 9 $\mathbf{A}$ en $\mathbf{B}$, voor twee overgangen in robijn, bij een gegeven grootte van het veld, tegen α uitgezet. (De gegevens zijn ontleend aan Chang en Siegman [13].)

In het klassieke model kunnen we het kristalveld beschouwen als een anisotrope storende invloed op de precessie van de magnetisatie, zodat nu niet met circulair maar met elliptisch gepolariseerde velden met de juiste ellipticiteit (A/B) maximale wisselwerking optreedt.

[11] Volgens dit principe gaat in een systeem dat in thermodynamisch evenwicht is ieder proces van energietransformatie of energieoverdracht gepaard met hetzelfde proces in de omgekeerde richting, en de twee processen treden even vaak op.

[12] G. Makhov, C. Kikuchi, J. Lambe en R. W. Terhune, Phys. Rev. **109**, 1399, 1958.

[13] W. S. C. Chang en A. E. Siegman, Stanford Technical Report 156-2, 1958 (belangrijke gegevens uit dit rapport zijn aangehaald in J. Weber, Rev. mod. Phys. **31**, 681, 1959).

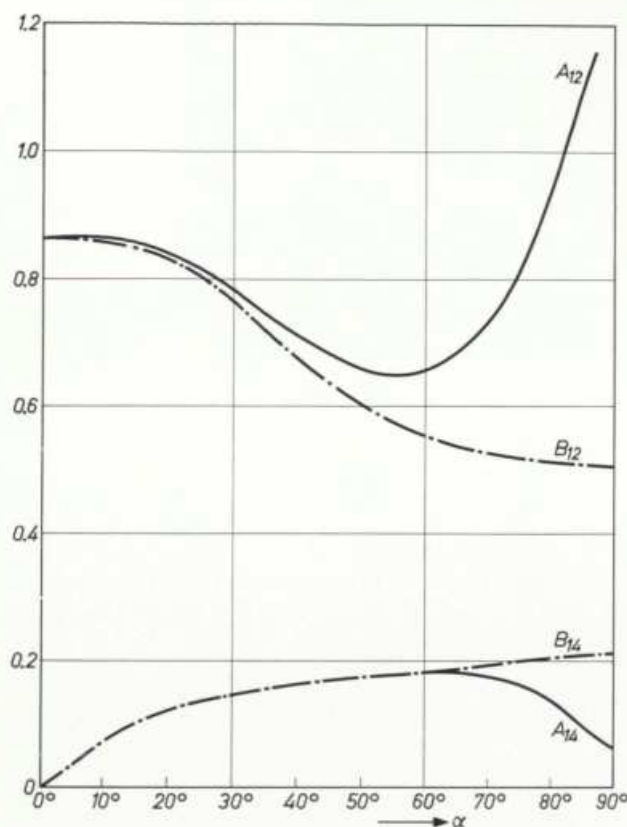


Fig. 9. De matrixelementvectoren A en B voor de overgangen 1-2 en 1-4 in een robijnkristal dat zich bevindt in een magnetisch veld van 3000 Oe, uitgezet als functies van α , de hoek tussen het magnetisch veld en de kristalveldas.

De keuze van het masermateriaal

We kunnen nu de voorwaarden opstellen waaraan een goed masermateriaal moet voldoen. Deze zijn:

- 1) De actieve ionen moeten equivalente roosterplaatsen bezetten; anders zullen bij een gegeven oriëntatie van het kristal ten opzichte van het veld in het algemeen slechts ionen op één soort roosterplaats aan de wisselwerking met het hoogfrequente veld deelnemen.
- 2) De actieve ionen mogen geen magnetisch kernmoment hebben. Dit zou een hyperfijnsplitsing van de energieniveaus veroorzaken en het aantal voor maserwerking beschikbare ionen bij een bepaalde frequentie aanzienlijk verminderen.
- 3) De wisselwerking tussen het spinsysteem en het rooster mag niet te sterk zijn, omdat de pompovergang voldoende gemakkelijk verzadigd moet kunnen worden — dit is nog een reden om bij lage temperaturen te werken.
- 4) Het materiaal moet mechanisch zo sterk zijn dat het herhaalde afkoeling tot lage temperaturen kan doorstaan. Kalium-cobaltcyanide ($K_3Co(CN)_6$) gedoteerd met chroom-ionen b.v. schiet in dit opzicht te kort, hoewel het verder een goed masermateriaal is.

5) Van het materiaal moeten grote monokristallen gemaakt kunnen worden.

Er zijn maar heel weinig materialen die aan al deze eisen voldoen: synthetisch robijn (aluminiumoxide gedoteerd met Cr) komt er zeer dicht bij en wordt veel gebruikt; smaragd ziet er veelbelovend uit maar het is vooralsnog moeilijk er grote monokristallen van te maken; rutiel gedoteerd met chroom of ijzer wordt ook veel gebruikt maar levert moeilijkheden bij hoge frequenties omdat de grote dielektrische constante zeer kleine microgolfstructuren in de maser nodig maakt. Een nieuw materiaal dat er interessant uitziet is zinkwolframaat gedoteerd met Cr ^[14].

Uitvoeringsvormen van de maser; de lopendegolfmaser

Nu we hebben gezien hoe met gestimuleerde emissie microgolfvermogen uit een paramagnetisch kristal kan worden verkregen, moeten we nagaan hoe we dit kunnen gebruiken voor versterking. De sterkte van de wisselwerking tussen het spinsysteem en het hoogfrequente magnetisch veld is, zoals we zagen, evenredig met het kwadraat van de amplitude van dit veld in het kristal (verg. 13). Het is dus zaak deze amplitude, bij een gegeven signaalvermogen aan de ingang, zo groot mogelijk te maken.

De eenvoudigste methode om een sterk hoogfrequent veld in het kristal te realiseren, is het kristal in een resonantietrilholte te monteren; deze techniek is vaak gebruikt ^[15]. Trilholtemasers kan men onderscheiden in *reflexietrilholtemasers* (fig. 10), waarin het ingangs- en het uitgangssignaal gescheiden worden met behulp van een circulator ^[16], en *transmissietrilholtemasers* met

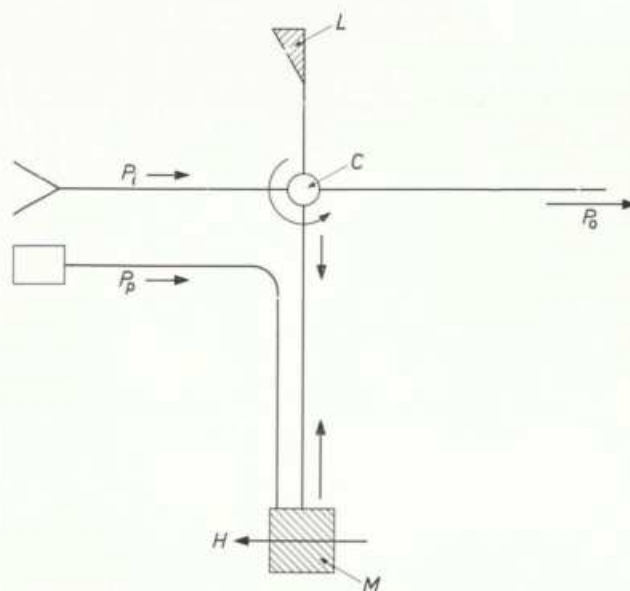


Fig. 10. Schematische voorstelling van de werking van een trilholtemaser. P_i ingangssignaalvermogen, P_o uitgangssignaalvermogen, P_p pompvermogen. M masertrilholte gevuld met actief materiaal. H statisch magnetisch veld. C circulator. L aangepaste belasting.

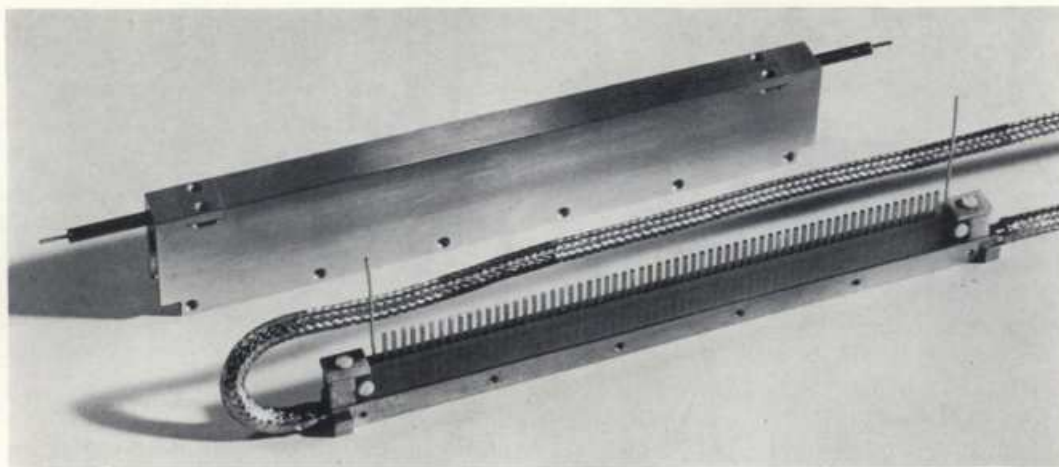


Fig. 11. Vertragsingsgolfsgeleider met kamstructuur zoals deze in de lopendegolfs-maser gebruikt wordt.

aparte golfpijpen voor de ingang en de uitgang. In beide gevallen is de constructie regeneratief: de energie die door het masermateriaal geëmitteerd wordt, versterkt het hoogfrequente veld in de trilholtte, dat op zijn beurt weer de emissie van het materiaal versterkt. Deze positieve terugkoppeling heeft tot gevolg dat het produkt van spanningsversterking en bandbreedte constant is, en dat de versterking zeer gevoelig is voor variaties in de uitgangsimpedantie, hetgeen bij grote versterking gepaard gaat met de neiging tot oscilleren. Weliswaar kan men met een schakeling met meer dan één trilholtte bij een gegeven versterking een grotere bandbreedte realiseren, maar de positieve terugkoppeling blijft bestaan en daarmee de neiging tot oscilleren.

Een andere methode om een sterk hoogfrequent veld te realiseren, is het gebruik van een vertragsingsgolfsgeleider; dit is een golfsgeleider waarin de voortplantings-snelheid van elektromagnetische golven aanzienlijk kleiner is dan de lichtsnelheid in vacuüm (Engels: slow wave structure). In een dergelijke vertragsingsgeleider treedt veldconcentratie op als gevolg van het eenvoudige verband dat bestaat tussen de energie per lengte-eenheid W_s en het vermogen P dat door een lopende golf getransporteerd wordt:

$$P = v_g W_s \quad (16)$$

Hierin is v_g de groepsnelheid van de lopende golf. W_s is evenredig met het kwadraat van de veldamplitude geïntegreerd over de dwarsdoorsnede van de vertragsingsgeleider; vergroot men dus W_s bij gegeven vermogen P , door reductie van v_g , dan wordt ook de veldamplitude groter. De lopendegolfs-maser is een constructie gerealiseerd door DeGrasse e.a. [17].

De situatie in de lopendegolfs-maser verschilt aanzienlijk van die in de trilholttemaser. De energie die door een elementje van het masermateriaal wordt ge-

emiteerd en die de veldamplitude van de lopende golf vergroot, versterkt nu wel de emissie van verderop gelegen elementjes, maar werkt niet terug op het elementje zelf. Regeneratie en oscillatie kunnen nu dus alleen optreden als gevolg van reflexies aan de uiteinden van de geleider.

De lopendegolfs-maser heeft dus enkele belangrijke voordelen vergeleken met de trilholttemaser: hij is niet regeneratief en heeft dus geen intrinsieke neiging tot oscilleren; de bandbreedte wordt hoofdzakelijk bepaald door de paramagnetische resonantielijnbreedte van het materiaal en neemt slechts langzaam af met toenemende versterking. Verder kan deze maser, zoals we verderop zullen zien, zo geconstrueerd worden dat hij volledig niet-reciprook is: hij versterkt in de ene richting en verzwakt in de andere richting, zodat de noodzaak voor aparte niet-reciproke hulpstukken, die essentieel zijn voor de trilholttemaser, ontbreekt. Bovendien kan een gegeven lopendegolfs-maser gebruikt worden in een breed frequentiegebied van enkele honderden MHz; de centrale frequentie van de versterkings-karakteristiek kan men namelijk eenvoudig verschuiven door het magneetveld te variëren en de pompfrequentie daarbij aan te passen. Deze eigenschappen maken de lopendegolfs-maser tot de enige uitvoering van het maserprincipe die in de praktijk bruikbaar is. In fig. 11 ziet men een vertragsingsgeleider die wordt gebruikt voor een lopendegolfs-maser, met het actieve materiaal erin.

[14] L. G. van Uitert en S. Preziosi, J. appl. Phys. **33**, 2908, 1962.

[15] H. E. D. Scovil, G. Feher en H. Seidel, Phys. Rev. **105**, 762, 1957; A. L. McWhorter en J. W. Meyer, Phys. Rev. **109**, 312, 1958.

[16] A. G. Fox, Bell. Syst. tech. J. **34**, 5, 1955.

[17] R. W. DeGrasse, E. O. Schulz-Du Bois en H. E. Scovil, Bell Syst. tech. J. **38**, 305, 1959.

Theorie van de lopendegolfmaser

De versterking van de lopendegolfmaser voor kleine signalen kan eenvoudig worden uitgedrukt met behulp van twee kwaliteitsfactoren: Q_0 , de intrinsieke kwaliteitsfactor van de golfgeleiderconstructie, die bepaald wordt door de ohmse en diëlektrische verliezen per lengte-eenheid P_0 , en Q_m , de magnetische kwaliteitsfactor van het masermateriaal, die bepaald wordt door het vermogen P_m dat per lengte-eenheid door het masermateriaal geëmitteerd wordt:

$$\frac{1}{Q_0} = \frac{P_0}{2\pi f W_s}, \quad \frac{1}{Q_m} = \frac{P_m}{2\pi f W_s} \quad \dots (17)$$

We beschouwen nu een elementje dz van de maser in wisselwerking met een voorwaarts lopende golf (fig. 12). Van de door het masermateriaal geëmitteerde golven zijn alleen de voorwaarts lopende met elkaar

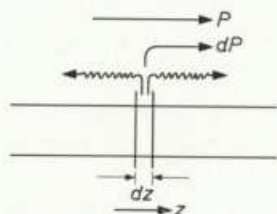


Fig. 12. Emissie van de elektromagnetische golven door een element dz van de lopendegolfmaser en de toeneming dP van het getransporteerde vermogen P in een lopende golf.

in fase, zodat in feite alle door het elementje geëmitteerde energie in voorwaartse richting loopt. Tevens zijn er ohmse en diëlektrische verliezen in het elementje. De door het elementje veroorzaakte verandering dP in het vermogen P is dus:

$$dP = (P_m - P_0)dz.$$

Met (16) en (17) vinden we:

$$\begin{aligned} dP &= 2\pi f W_s \left(\frac{1}{Q_m} - \frac{1}{Q_0} \right) dz \\ &= P \frac{2\pi f}{v_g} \left(\frac{1}{Q_m} - \frac{1}{Q_0} \right) dz, \end{aligned}$$

waaruit voor de nettoversterking (in dB) van een maser met lengte L volgt:

$$\begin{aligned} G_n &= 20\pi(10 \log e) \frac{fL}{v_g} \left(\frac{1}{Q_m} - \frac{1}{Q_0} \right) \\ &= \frac{27,3 fL}{v_g} \left(\frac{1}{Q_m} - \frac{1}{Q_0} \right) \quad \dots (18) \end{aligned}$$

Om bij een gegeven lengte L een grote versterking te krijgen, moeten we dus v_g en Q_m zo klein mogelijk en Q_0 zo groot mogelijk maken. De eerste term in G_n zullen we de „intrinsieke versterking” G noemen, dat is de

versterking die men zou krijgen als er geen verliezen in de golfgeleider waren.

Zowel v_g als Q_m worden bepaald door de structuur van de golfgeleider en de wijze waarop we deze combineren met het actieve materiaal; dit is het hoofdprobleem bij het ontwerpen van een lopendegolfmaser.

In Aanhangsel I wordt de volgende uitdrukking voor $1/Q_m$ afgeleid:

$$\frac{1}{Q_m} = \Delta n h \gamma^2 \frac{q(f)\eta}{2(1+R)} [(A+B)^2 + R(A-B)^2 + 2 \cos 2\theta (A^2 - B^2)R^{\frac{1}{2}}], \quad \dots (19)$$

waarin A en B de absolute waarden van de vroeger gedefinieerde matrixelementvectoren voor de signaalovergang zijn; Δn is het verschil tussen de bezettingsdichtheden van de geïnverteerde signaalniveaus; $q(f)$ is de lijnvormfunctie, meestal gegeven door verg. (15); θ is de hoek tussen de grootste matrixelementvector en de grote as van de polarisatie-ellips van het hoogfrequente veld; R is een maat voor de ellipticiteit van de veldpolarisatie — voor circulaire polarisatie is $R = 0$ of $R = \infty$, afhankelijk van de omloopzin; voor lineaire polarisatie is $R = 1$ (zie verg. 33). De „vulfactor” η geeft de fractie van de totale magnetische energie aan die in het masermateriaal aanwezig is (verg. 38).

De versterking van de lopendegolfmaser is een functie van de frequentie; de bandbreedte berekent men gemakkelijk met behulp van verg. (18) en (19). Voor een Lorentz-lijn (met andere woorden, als $q(f)$ gegeven wordt door verg. 15) vindt men voor de 3-dB-bandbreedte, d.i. de bandbreedte tussen de punten waarbij de versterking 3 dB minder is dan in de top:

$$B = \frac{1}{\pi T_2} \sqrt{\frac{3}{G_0 - 3}}, \quad \dots (20)$$

waarin G_0 de intrinsieke versterking (in dB) in de top is en $1/\pi T_2$ de paramagnetische resonantielijnbreedte (verg. 15). Dit verband is in fig. 13 uitgezet voor $T_2 = 4,9 \times 10^{-9}$ s [18].

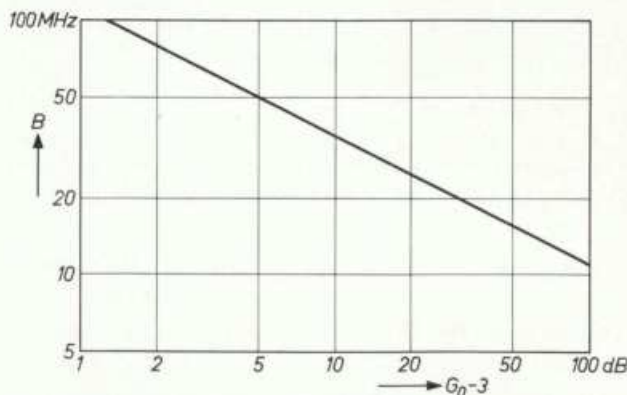


Fig. 13. De 3-dB-bandbreedte B volgens verg. (20) als functie van de intrinsieke versterking G_0 in de top voor een lopendegolfmaser in een homogeen magneetveld met $T_2 = 4,9 \times 10^{-9}$ s.

De bandbreedte van de lopendegolfmaser kan vergroot worden (weliswaar ten koste van de versterking) door het zo in te richten dat op verschillende secties van het maserkristal enigszins verschillende statische magneetvelden werken, waardoor de centrale resonantiefrequenties van deze secties gespreid worden. Dit is een zeer doeltreffende methode om de bandbreedte van de lopendegolfmaser te vergroten. We zullen hier drie verschillende variaties van het statische magneetveld langs het kristal beschouwen, nl. 1) een stapfunctie (met de stap halverwege het kristal, „getrapt veld”), 2) een sinusoidaal, en 3) een lineair verloop. Als de lijnvormfunctie $\varphi(f)$ de vorm (15) heeft, wordt voor deze drie gevallen de intrinsieke versterking G als functie van de frequentie gegeven door:

1) getrapt veld:

$$G = \frac{G_0}{2} \left[\frac{1}{1 + (x + b)^2} + \frac{1}{1 + (x - b)^2} \right] \quad (21)$$

2) sinusoidaal verloop:

$$G = \frac{G_0}{[(1 - x^2 + b^2)^2 + 4x^2]^{\frac{1}{2}}} \cos\left(\frac{1}{2} \arctg \frac{2x}{1 - x^2 + b^2}\right) \quad (22)$$

3) lineair verloop:

$$G = \frac{G_0}{2b} \arctg \frac{2b}{1 + x^2 - b^2} \quad (23)$$

In deze uitdrukkingen is:

$$\left. \begin{aligned} x &= 2\pi T_2(f - f_0) \\ b &= \pi T_2 \Delta f \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

en G_0 de intrinsieke versterking in de top in een homogeen veld zoals in verg. (20). De factor Δf is de totale spreiding in locale resonantiefrequenties. Aangezien de resonantiefrequentie een functie is van het statische veld H (die b.v. uit fig. 5 afgelezen kan worden), is Δf direct gegeven door ΔH , het verschil tussen het sterkste en het zwakste veld dat op het kristal werkt. (Soortgelijke uitdrukkingen zijn ook door Ostermeyer^[19] gegeven.)

Uit deze formules volgt dat, als de veldvariatie boven een zekere gegeven grootte uitkomt, het getrapte veld en het sinusoidale verloop een frequentiekaracteristiek van de versterking geven met een minimum bij de centrale frequentie (zie b.v. fig. 14). Voor de stapfunctie treedt dit op als

$$b^2 > \frac{1}{3},$$

en voor een sinusoidaal verloop als

$$b^2 > 2.$$

In het algemeen biedt het geen praktische voordelen meer om de bandbreedte verder te vergroten dan tot de

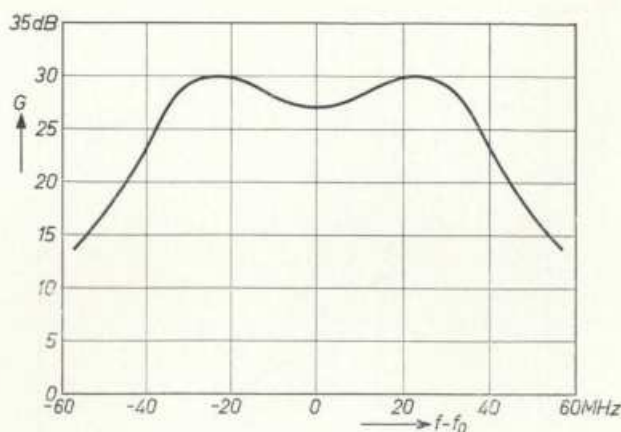


Fig. 14. De intrinsieke versterking G als functie van de frequentie van een lopendegolfmaser in een getrapt magneetveld. De kromme geeft verg. (21) weer voor $G_0 = 50$ dB en $b = 1,0$.

waarde waarbij de daling in het centrum van de karakteristiek 3 dB bedraagt.

De intrinsieke versterking in de top G_c is dus evenredig met G_0 , de intrinsieke versterking in de top als het veld homogeen is. De verhouding G_c/G_0 wordt bepaald door $b = \pi T_2 \Delta f$. In fig. 15 is G_c/G_0 uitgezet tegen b voor de drie besproken gevallen. Omgekeerd kan b in G_c/G_0 uitgedrukt worden. De 3-dB-bandbreedte B , een functie van b , kan dus ook als een functie van G_c/G_0 beschouwd worden. In fig. 16 is B uitgezet tegen G_c voor een lopendegolfmaser met een G_0 van 50 dB. (De betekenis van kromme 4 wordt in de volgende alinea be-

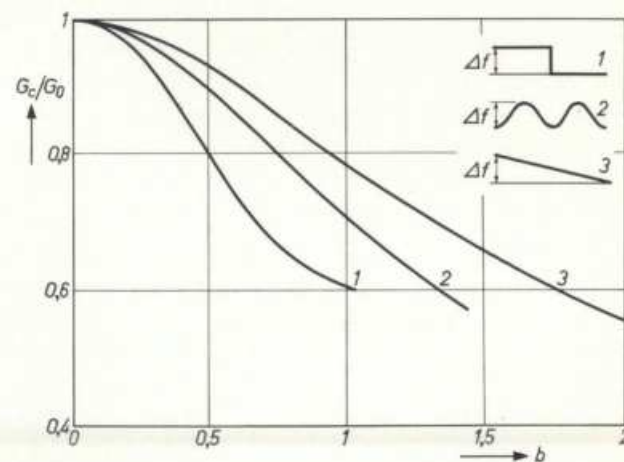


Fig. 15. G_c , de intrinsieke versterking in de top, gedeeld door G_0 , de intrinsieke versterking in de top in een homogeen veld, als functie van $b = \pi T_2 \Delta f$, de parameter die de frequentiespreiding als gevolg van de veldvariatie geeft; dit voor de drie besproken types van veldverloop: 1) getrapt veld, 2) sinusvormig verloop, 3) lineair verloop.

[18] De versterkings-bandbreedte karakteristiek van de trilholtemaser en van de lopendegolfmaser zijn door DeGrasse e.a. vergeleken in het in noot [17] aangehaalde artikel.

[19] F. W. Ostermeyer, 2nd quarterly report „Solid state maser research”, B.T.L. 1960.

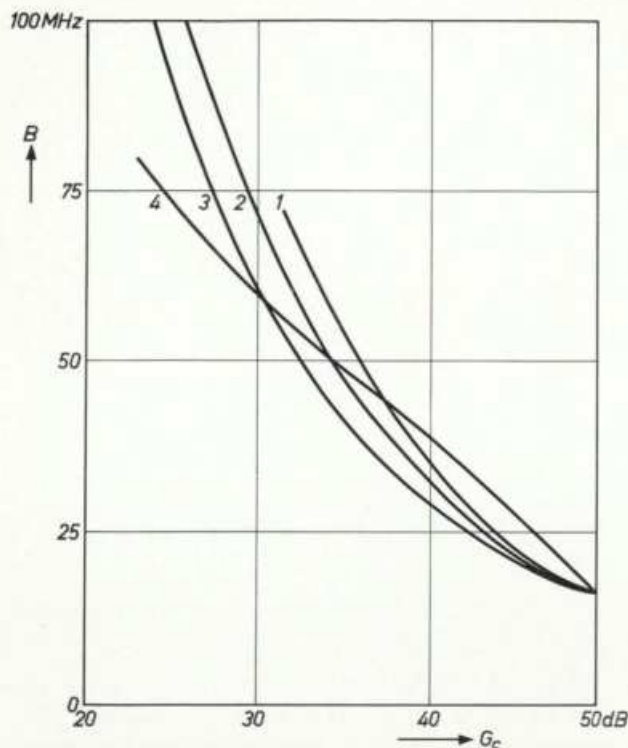


Fig. 16. De 3-dB-bandbreedte B als functie van G_e , de intrinsieke versterking in de top, voor $G_0 = 50$ dB en $T_2 = 5 \times 10^{-9}$ s, voor de drie besproken types van veldverloop en voor „versterkingsnivellering”. 1 getrappt veld, 2 sinusvormig verloop van het veld, 3 lineair verloop van het veld, 4 versterkingsnivellering (deze kromme slaat op de versterking van het hele systeem). (Kromme 1 is niet meer getekend in het gebied waar de centrale daling dieper is dan 3 dB.)

sproken.) De waarde van b die met een punt in fig. 16 correspondeert, kan desgewenst uit fig. 15 afgelezen worden.

Er bestaat nog een geheel andere methode om de bandbreedte van een systeem waarvan de lopendegolfmaser de eerste trap vormt, te vergroten. Hierbij wordt het middenstuk van de tamelijk scherpe piek van de maser karakteristiek gecompenseerd met behulp van een passief element in een van de volgende trappen, b.v. in een van de middenfrequentversterkers. Deze techniek wordt „versterkingsnivellering” genoemd [20]. Benaderen we deze compensatie met een rechte afsnijding van de top (zie fig. 17), dan kunnen we gemakkelijk de 3-dB-bandbreedte van het systeem berekenen: deze wordt door kromme 4 in fig. 16 gegeven als functie van de effectieve versterking van de maser in het systeem.

De ruistemperatuur van de lopendegolfmaser

De belangrijkste karakteristieke eigenschap van de lopendegolfmaser is zijn lage ruistemperatuur. Zoals in Aanhangsel II wordt berekend, is de equivalente ruistemperatuur T_n in goede benadering gelijk aan:

$$T_n = \frac{1}{(1 - \alpha)} \left[\alpha T_a + \frac{T_0}{I} \right] \quad (25)$$

Hierin is α de absorptiecoëfficiënt en T_a de gemiddelde temperatuur van de ingangsgeleiders; T_0 is de temperatuur van het maserkristal en I is de inversie. Karakteristieke waarden zijn: $T_0 = 4,2$ °K, $I \approx 3$, $\alpha \approx 0,045$ (d.i. een verlies van 0,2 dB) en $T_a \approx 100$ °K. Voor deze waarden vinden we:

$$T_n = \frac{1}{0,955} [4,5 + 1,4] = 6,2 \text{ °K} \quad (26)$$

We merken op dat hier de eerste term de grootste bijdrage levert. Om de mogelijkheid van ruisarme versterking die de maser in zich bergt volledig te realiseren, dient men dus grote aandacht te besteden aan de beperking van de verliezen in de ingangsgeleiders.

Overwegingen bij de bouw van een lopendegolfmaser

Bij het ontwerpen van een lopendegolfmaser moet men beginnen met een keus te maken uit de mogelijke actieve materialen. Tot nu toe is er voor masers met een signaalfrequentie in het gebied van 1-10 GHz geen beter materiaal aan het licht gekomen dan synthetisch robijn. De optimale concentratie van chroomionen in het robijn hangt af van de temperatuur waarbij de maser moet werken. Voor temperaturen in het gebied van vloeibaar helium wordt de grootste waarde van het product $\Delta n_0 I T_2$ (dus van $1/Q_m$) verkregen bij een chroomconcentratie van ongeveer 0,05 Cr³⁺-ionen per 100 Al-ionen („0,05%-robijn”). Bij hogere concentraties

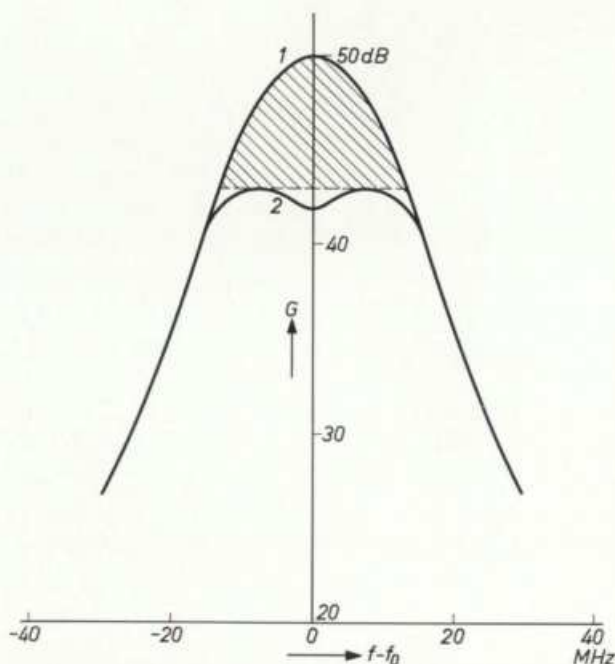


Fig. 17. Versterkingsnivellering. 1 versterking als functie van de frequentie in een homogeen veld zonder nivellering. 2 genivelleerde versterking als functie van de frequentie. De top van de oorspronkelijke versterking is gecompenseerd door een passief resonant element in een van de trappen volgende op de maser. Deze compensatie kan benaderd worden door een recht afsnijden van de piek.

hebben meervoudige spin-spin-wisselwerkingen („cross relaxation”) al gauw de neiging om de bereikbare inversie te reduceren.

Bij de keuze van de oriëntatie van het kristal ten opzichte van het statische magneetveld trachten we een zo groot mogelijke overgangswaarschijnlijkheid bij de signaalfrequentie te realiseren en proberen we overspreekeffecten van lage orde tussen de diverse overgangen, die zelfs bij lage concentraties de maserwerking ernstig kunnen aantasten ^[21], te vermijden. Wat dit laatste betreft, leert de ervaring b.v. dat, als de pomp- en de signaalfrequentie zich verhouden als gehele getallen:

$$nf_s = mf_p,$$

de pomp de neiging heeft om de signaalovergang te verzadigen. Deze neiging is speciaal bij kleine waarden van n en m opvallend. De praktijk leert dat robijn voor signaalfrequenties beneden 7 GHz het beste werkt met het magneetveld loodrecht op de drievoudige symmetrie-as van het kristal; voor dit geval zijn de Zeeman-niveaus als functie van het veld uitgezet in fig. 5.

Met verg. (19) kunnen we nu een schatting maken van de te verwachten Q_m . Laten we voor de eenvoud veronderstellen dat het hoogfrequente magneetveld circulair gepolariseerd is ($R = 0$) en dat de frequentie f_s samenvalt met de centrale frequentie f_{12} van de paramagnetische resonantielij. Dan gaat (19) over in:

$$\frac{1}{Q_m} = \Delta n h \gamma^2 \eta T_2 (A + B)^2 \quad . \quad (27)$$

Δn kan als volgt uitgedrukt worden in de dichtheid N van de chroomionen, de signaalfrequentie $f_s = f_{12}$, de kristaltemperatuur T en de inversie I . Er geldt:

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + n_4,$$

en in thermisch evenwicht (index 0):

$$N = n_{10} \left[1 + \exp\left(-\frac{hf_{12}}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{hf_{13}}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{hf_{14}}{kT}\right) \right] \\ = n_{10} c.$$

Het bezettingsverschil tussen de niveaus 1 en 2 in thermisch evenwicht is:

$$(n_2 - n_1)_0 = \Delta n_0 = \frac{N}{c} \left[\exp\left(-\frac{hf_{12}}{kT}\right) - 1 \right],$$

en het bezettingsverschil bij inversie is dus:

$$\Delta n = -I \Delta n_0 = -\frac{IN}{c} \left[\exp\left(-\frac{hf_{12}}{kT}\right) - 1 \right] \approx \frac{NIhf_{12}}{ckT}.$$

Dus:

$$\frac{1}{Q_m} = \frac{NIh^2 f_s}{ckT} \gamma^2 \eta T_2 (A + B)^2.$$

Beschouw nu het geval van robijn met de as loodrecht op het magneetveld (fig. 5) en een signaalfrequentie van 4170 MHz behorende bij de overgang 1-2. Met de tabellen van Chang en Siegman ^[13] vinden we dan voor de matrixelementvectoren: $A = 1,16$, $B = 0,56$. Voor 0,05%-robijn is $N = 2,35 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $T_2 = 4,9 \times 10^{-9} \text{ s}$, en met een pomp op de overgang 1-4 kan een inversie van 2,5 (wellicht nog beter) gehaald worden. Verder is $\gamma^2 = 3,09 \times 10^{14} \text{ gauss}^{-2} \text{ s}^{-2}$, $h = 6,62 \times 10^{-27} \text{ erg s}$, $k = 1,38 \times 10^{-16} \text{ erg graad}^{-1}$, zodat:

$$\frac{1}{Q_m} = 3,54 \times 10^{-1} \frac{\eta}{cT}.$$

Voor $T = 1,5^\circ \text{ K}$ vindt men $c = 2,85$; stel nog $\eta = 0,20$ dan is:

$$\frac{1}{Q_m} = 1,66 \times 10^{-2}.$$

We merken op dat voor teruglopende golven de polarisatiezin tegengesteld is aan die voor voorwaarts lopende golven. Voor teruglopende golven moeten we dus in verg. (19) voor R de waarde ∞ invullen, zodat de verhouding van Q_m in heengaande en Q_m in teruggaande richting gelijk is aan:

$$\left(\frac{A-B}{A+B} \right)^2 \approx \frac{1}{8}.$$

De lopendegolfmaser is dus in zekere mate intrinsiek niet-reciprook: de intrinsieke versterking in dB is, blijkens deze schatting, in de voorwaartse richting ongeveer 8 maal groter dan in de tegengestelde richting.

Volgens verg. (18) is de versterking van de maser evenredig met de lengte van de verbindingsgeleider. Er treden in de praktijk echter verschillende moeilijkheden op die de lengte van het apparaat beperken, zoals de fabricage van de verbindingsgolfgeleider, het verkrijgen van grote monokristallen van robijn en het opwekken van een magneetveld dat in een groot volume homogeen is.

De intrinsieke versterking van een lopendegolfmaser werkend op 4170 MHz met een waarde van Q_m als hierboven geschat en met een lengte van 10 cm wordt nu (zie verg. 18):

$$G_0 = 0,63 \text{ r dB},$$

waarin r de „vertragsingsfactor” is, d.i. de verhouding van de lichtsnelheid in vacuüm tot de groepsnelheid v_g voor lopende golven in de golfgeleider. Lukt het een vertragsingsfactor 100 te realiseren, dan heeft deze maser dus een intrinsieke versterking van 63 dB — de

[20] W. J. Tabor en J. T. Sibilis, Bell Syst. tech. J. 42, 1863, 1963.

[21] S. A. Ahern, P. A. Gould en J. C. Walling, J. Electronics and Control 9, 477, 1960.

nettoversterking is natuurlijk minder ten gevolge van de verliezen in de golfgeleider. In een praktisch ontwerp is de polarisatie wellicht niet volledig circulair; dan moet men de volledige uitdrukking (19) gebruiken.

We zien dus dat het succes van de maser in hoge mate bepaald wordt door de grootte van de vertragsingsfactor van de golfgeleider. Vertragsingsconstructies zijn bekend door de toepassing ervan bij lopendegolfbuizen en lineaire versnellers. In deze apparaten echter is het doel de fazesnelheid te reduceren, terwijl we in de lopendegolfmaser de groepsnelheid willen verkleinen; bovendien prefereren we in het laatste geval, met het oog op de niet-reciprociteit, golfgeleiders met gebieden waar het hoogfrequente magneetveld circulair gepolariseerd is. Vertragsingsconstructies die uit een rij onderling evenwijdige geleiders naast elkaar bestaan, voldoen min of meer aan deze eisen. De meest gebruikte vorm is de kamconstructie (fig. 11), die uit een rij geleidende pennen bestaat die een lengte van een kwartgolflengte hebben en die aan één kant kortgesloten zijn. Hierbij ligt het hoogfrequente magneetveld van de golf in het vlak loodrecht op de pennen van de kam; het is vrijwel circulair gepolariseerd, en de polarisatiezin is tegengesteld aan de twee zijden van de kam. Dit betekent dat het mogelijk is de reeds besproken niet-reciproke eigenschappen van het robijn te gebruiken door dit aan één kant van de kam aan te brengen. De golfgeleider kan nu volledig niet-reciprook gemaakt worden door aan de andere kant van de kam ferrietmateriaal aan te brengen dat zo gedimensioneerd is dat hierin bij de signaalfrequentie ferrimagnetische resonantie optreedt in het voor het robijn vereiste magneetveld. Op deze wijze ontstaat een resonante wisselwerking tussen het ferriet en de circulair gepolariseerde teruglopende golven; de teruglopende golven worden dus aanzienlijk verzwakt, terwijl de voorwaarts lopende golven vrijwel geen wisselwerking hebben met het ferriet. Als men op deze wijze zoveel terugwaartse verliezen introduceert dat de rondversterking kleiner dan 1 wordt, is de constructie volkomen stabiel. De verliezen die de ferrietschijfjes toch nog introduceren in de voorwaartse golf, zullen ten gevolge van de lage temperaturen van de schijfjes, geen nadelige invloed van enige betekenis op de ruis-temperatuur van de maser hebben (zie Aanhangsel II).

Een lopendegolfmaser voor 4170 MHz

Als voorbeeld van een in de praktijk gebruikte lopendegolfmaser zullen we nu een korte beschrijving geven van de maser die in de Mullard Research Laboratories ontworpen en gebouwd is voor het grondstation van de British General Post Office in Goonhilly Down (Cornwall) ten gebruike bij de communicatie-experimenten met de satellieten Telstar en Relay.

De eigenlijke maser

Het actieve materiaal in deze maser is 0,05%-robijn. De drievoudige symmetrie-as van het kristal staat loodrecht op het statische magneetveld. Het signaal van 4170 MHz correspondeert met de overgang tussen de niveaus 1 en 2; een bezettingsinversie van ongeveer 2,7 wordt bereikt met een pomp tussen de niveaus 1 en 4 op 30 150 MHz. Deze frequenties corresponderen met een magneetveld van 3280 Oe (fig. 5). De figuren 18a en b geven een schets en een doorsnede van de maser.

Het kristal *R* werd gesneden uit een groot synthetisch monokristal in de vorm van een staaf waarin de *c*-as een hoek van 60° maakte met de as van de staaf. De *c*-as maakt dus een hoek van 60° met de lengterichting van de golfgeleider; hij ligt in het vlak loodrecht op de pennen van de kam.

Het absorberende materiaal is yttriumijzergranaat (*YIG*) in de vorm van vlakke schijfjes (*Y*), die op hun plaats gehouden worden met een reep polykristallijn aluminiumoxide *A*. Door een geschikte keuze van de dikte van de schijfjes (waardoor de demagnetisatiefactor bepaald wordt) werd bereikt dat in de schijfjes ferrimagnetische resonantie optreedt in hetzelfde statische magneetveld als dat wat nodig is voor de resonantie in robijn. De vereiste demagnetisatiefactor volgt uit de resonantievergelijking van Kittel [22]. Voor vlakke schijfjes die zich niet te dicht bij een geleidende wand bevinden, luidt deze:

$$\omega = \gamma \left[H_0 - \frac{4\pi M_s}{2} (3N_z - 1) \right],$$

waarin H_0 het statische magneetveld is, N_z de demagnetisatiefactor in de richting van H_0 en $4\pi M_s$ de verzadigingsmagnetisatie van het ferrietschijfje bij de bedrijfstemperatuur. Yttriumijzergranaat is een van de weinige ferrimagnetische materialen die voor deze toepassing geschikt zijn, doordat het in het temperatuurgebied van vloeibaar helium nog een relatief smalle ferrimagnetische resonantielijn heeft.

De vertragsingsgeleider is de kam *C* in fig. 18 (zie ook fig. 11); deze levert een vertragsingsfactor 110. Het ingangssignaal wordt op de kam gebracht met een coaxiale geleider, waarvan de binnengeleider voortgezet wordt als de geleider *E* in fig. 19. Deze geleider eindigt in een kort stuk coaxiale geleider *X*, waarvan de lengte ingesteld kan worden met een kortsluitzuiger *P*. Impedantie-aanpassing wordt nu verkregen door instelling van de zuiger *P* en van de afstand van de geleider *E* tot de eerste pen van de eigenlijke kam. De uitgang is voorzien van een soortgelijke constructie.

Een voordeel van een vertragsingsgeleider van het kamtype is dat hij in een „magnetisch vlak” geplaatst kan worden (een vlak waarin de magnetische krachtlijnen verlopen) van b.v. de zich in een rechthoekige

golfpip voortplantende H_{01} -modus, zonder in belangrijke mate deze voortplanting te storen. Zo kunnen in de constructie van fig. 18 bepaalde rechthoekige golfpipmodi zich voortplanten bij frequenties hoger dan de frequentie die correspondeert met een golflengte

in vacuüm van ongeveer 3 cm. In de hier besproken maser plant het pompvermogen zich voort in een dergelijke golfpipmodus; het wordt aan het eind van de constructie binnengeleid via een directe aansluiting op een rechthoekige golfpip waarvan de brede kant even-

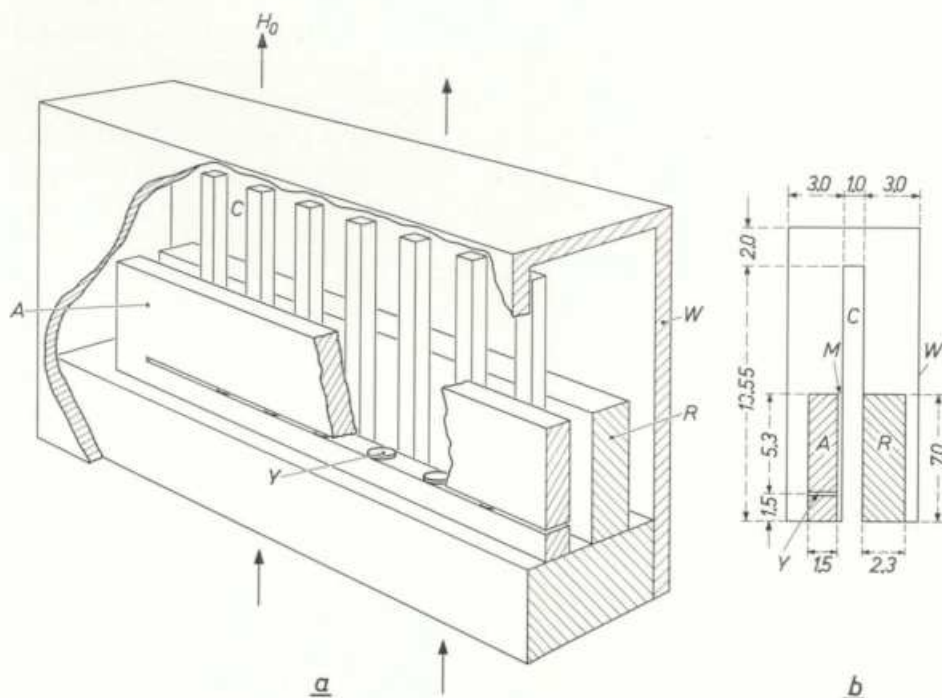


Fig. 18. a) Schets van de lopendegolpmaser voor 4170 MHz. Voor de duidelijkheid zijn enige onderdelen opengesneden en is slechts een recht afgesneden sectie van de maser getekend. In de doorsnede (b) zijn de maten in mm gegeven. In de vertraginggolpgeleider met kamconstructie C (steek: 2 mm) kunnen zich golven voortplanten met een groepsnelheid van $1/110$ maal de lichtsnelheid in vacuüm, en met een hoogfrequent magneetveld dat circulair gepolariseerd is in een vlak loodrecht op de tanden van de kam. De polarisatiezin is in een lopende golf aan de twee kanten van de kam tegengesteld gericht, en is tevens tegengesteld voor heen en teruglopende golven. In het statische magneetveld H_0 van 3280 Oe zijn de Cr^{3+} -ionen in de robijnreep R (een monokristal van Al_2O_3 met 0,05% Cr^{3+}) resonant bij de signaalfrequentie (4170 MHz, overgang 1-2) en bij de pompfrequentie (30 150 MHz, overgang 1-4). Bij de signaalfrequentie versterken ze voorwaarts lopende golven. De schijfjes yttriumijzergranaat Y, die door de reep A van polykristallijn aluminiumoxide (Al_2O_3) op hun plaats gehouden worden en die eveneens resonant zijn in H_0 bij de signaalfrequentie, verzwakken de teruglopende golven. Een velletje „Melinex“ van 0,025 mm (M) dient om de transmissie-eigenschappen van de vertraginggolpgeleider bij te regelen. Het pompvermogen (30 150 MHz) wordt door de golfpip W geleid.

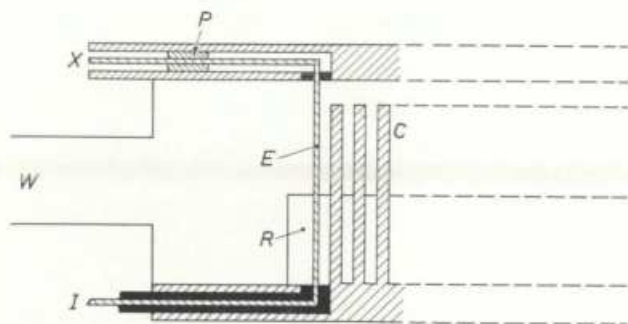


Fig. 19. Schets van de aanpassing van de coaxiale ingangseleider aan de kam (zie ook fig. 11). I coaxiale ingangseleider. E geleider die een voortzetting is van de binnengeleider zowel van de ingangs- (I) als van de afsluitende (X) coaxiale geleider. P kortsluitzuiger. R robijnreep. C kamconstructie. W pompgolfpip. Aanpassing wordt verkregen door de stand van P te regelen en de afstand van E tot de kam in te stellen. (In de schets is niet aangegeven hoe dit laatste gebeurt.)

wijdig is aan de pennen van de kam. Voor het verzadigen van de overgang 1-4 is een pompvermogen van ongeveer 30 mW nodig.

De kryostaat

De eigenlijke maser is geplaatst in het onderste smalle gedeelte van de roestvrij stalen dubbele kryostaat die men in fig. 20 ziet. Het magneetveld van 3280 Oe wordt verkregen met een permanente magneet die om dit deel van de kryostaat is gemonteerd en die te zien is in fig. 3. De centrale frequentie kan geregeld worden door de stroom door een tweetal spoelen die op de poolschoenen van de permanente magneet bevestigd zijn. De

[22] C. Kittel, Phys. Rev. 73, 155, 1948.

verbinding van de aan de maser aangebrachte coaxiale kabels met de kop van de kryostaat bestaat uit twee coaxiale geleiders met een klein warmtegeleidingsvermogen, die aan de bovenkant aansluiten op twee kopelstukken (fig. 21). De pompenergie wordt eveneens

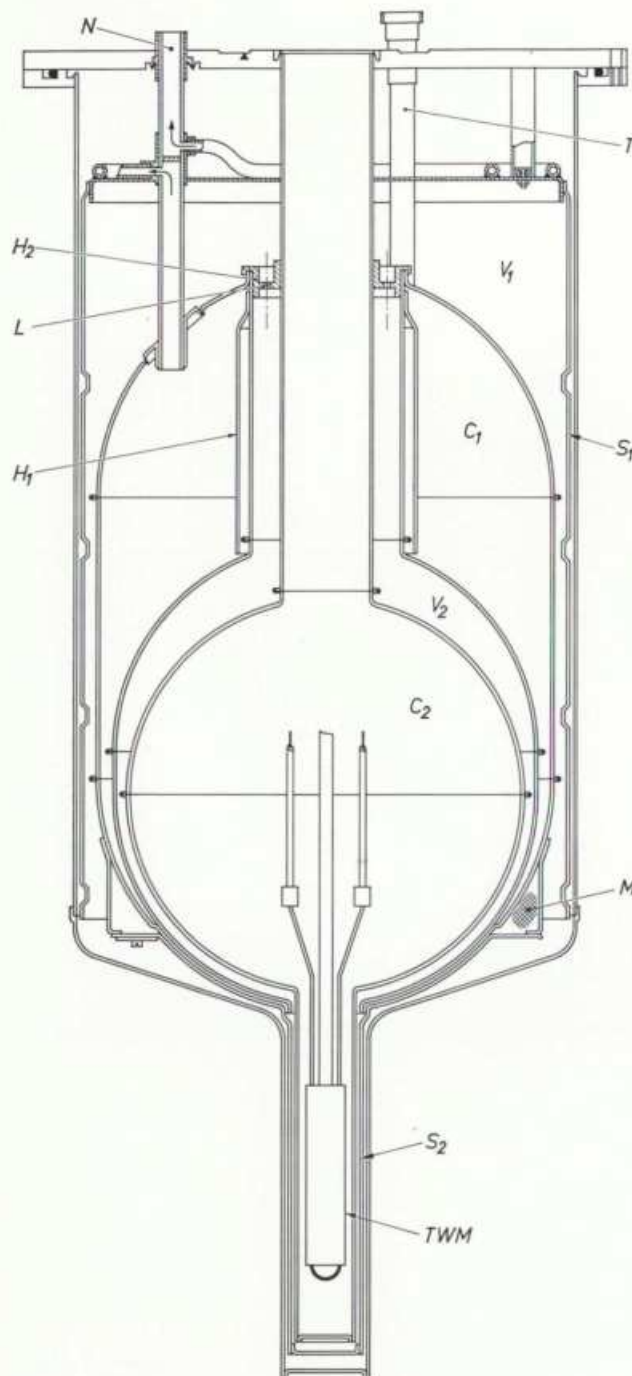


Fig. 20. Lengtedoorsnede door de roestvrij stalen dubbele kryostaat. Lengte: 100 cm, maximale diameter 33 cm. C_1 ruimte voor vloeibare stikstof. C_2 ruimte voor vloeibaar helium. V_1 , V_2 vacuümruimtes. N uitlaat voor de verdampte stikstof. S_1 koperen stralingsscherm, dat aan de bovenkant gekoeld wordt door stikstofdamp. S_2 koperen stralingsscherm, dat aan de bovenkant gekoeld wordt door vloeibare stikstof. H_1 , H_2 koperen warmtegeleiders, die een vast punt van het heliumvat op vloeibare stikstoftemperatuur houden. L gaten die de vacuümruimtes verbinden. T vul- en uitlaatpijp voor vloeibare stikstof. M gettermateriaal om gasresten te absorberen. TWM lopendegolfmaser.

aangevoerd door een golfpijp (WG 22) die een geringe warmtegeleiding heeft.

Om lucht buiten het systeem te houden (lucht is vast bij heliumtemperaturen!), moeten deze aansluitingen alle vacuümdicht afgesloten zijn. De ingangs- en de uitgangsgolfpijp zijn afgesloten met vensters van teryleen en de pompwolfpijp met een micavenster; deze vacuümafsluitingen bevinden zich alle op kamertemperatuur. Met een aantal op verschillende hoogten gemonteerde koolweerstand wordt de hoogte van het heliumniveau in de kryostaat gecontroleerd.

De kryostaat kan, gevuld met vloeibare stikstof en vloeibaar helium, onder een hoek van 45° met de verticaal staan. In deze stand bevindt hij zich als de antenne waarmee de maser is verbonden, naar de horizon wijst. Als de antennerichting naar het zenith bewogen wordt, draait de kryostaat door de verticale stand naar een helling van 45° aan de andere kant van de verticaal.

In fig. 3 zien we de volledige assemblage, klaar voor gebruik gemonteerd op de antenneconstructie. Met de hier afgebeelde kryostaat kan de ontvanger per heliumvulling ongeveer 8 uur werken. De maser wordt gebruikt bij een temperatuur van $1,5^\circ\text{K}$, die men krijgt door de druk boven het heliumbad te reduceren met een pomp, die zich wat lager op de antenneconstructie bevindt. Fig. 22 toont een latere versie van de maser met een veel grotere kryostaat, die een onafgebroken werking van ongeveer twee dagen per heliumvulling mogelijk maakt.

De maser is gebruikt met een homogeen magneetveld en ook, om een grotere bandbreedte (weliswaar ten koste van de versterking) te verkrijgen, met een getrap veld. In deze twee gevallen zijn de prestaties van de maser als volgt:

In een homogeen magneetveld:

Intrinsieke versterking	52,5 dB
Verliezen voor voorwaarts lopende golven	11 dB
Netto versterking voorwaarts	41,5 dB
Totale verliezen voor teruglopende golven	70 dB
3-dB-bandbreedte	16 MHz
Ruistemperatuur	$15 \pm 4^\circ\text{K}$

In een getrap veld ($\Delta H \approx 5 \text{ Oe}$):

Nettoversterking	30 dB
3-dB-bandbreedte	28 MHz

Deze resultaten zijn in redelijke overeenstemming met de hierboven gegeven schattingen.

Enkele slotopmerkingen

De boven beschreven lopendegolfmaser was een van de eerste van dit soort apparaten voor regelmatig gebruik in een communicatiesysteem en hij blijkt betrouw-

baar en reproduceerbaar te werken. De grootste moeilijkheid in de praktijk is de steeds weerkerende noodzaak om ter plaatse de kryostaat met vloeibaar helium bij te vullen. Dit bezwaar wordt enigszins verzacht door kryostaten met een groot volume te gebruiken. Het zou

neerd door het magneetveld te gebruiken van een persisterende stroom in een supergeleidende spoel in de kryostaat. Dergelijke supergeleidende elektromagneten zijn onlangs in de Mullard Research Laboratories ontwikkeld op basis van het werk van P. P. Cioffi [23].

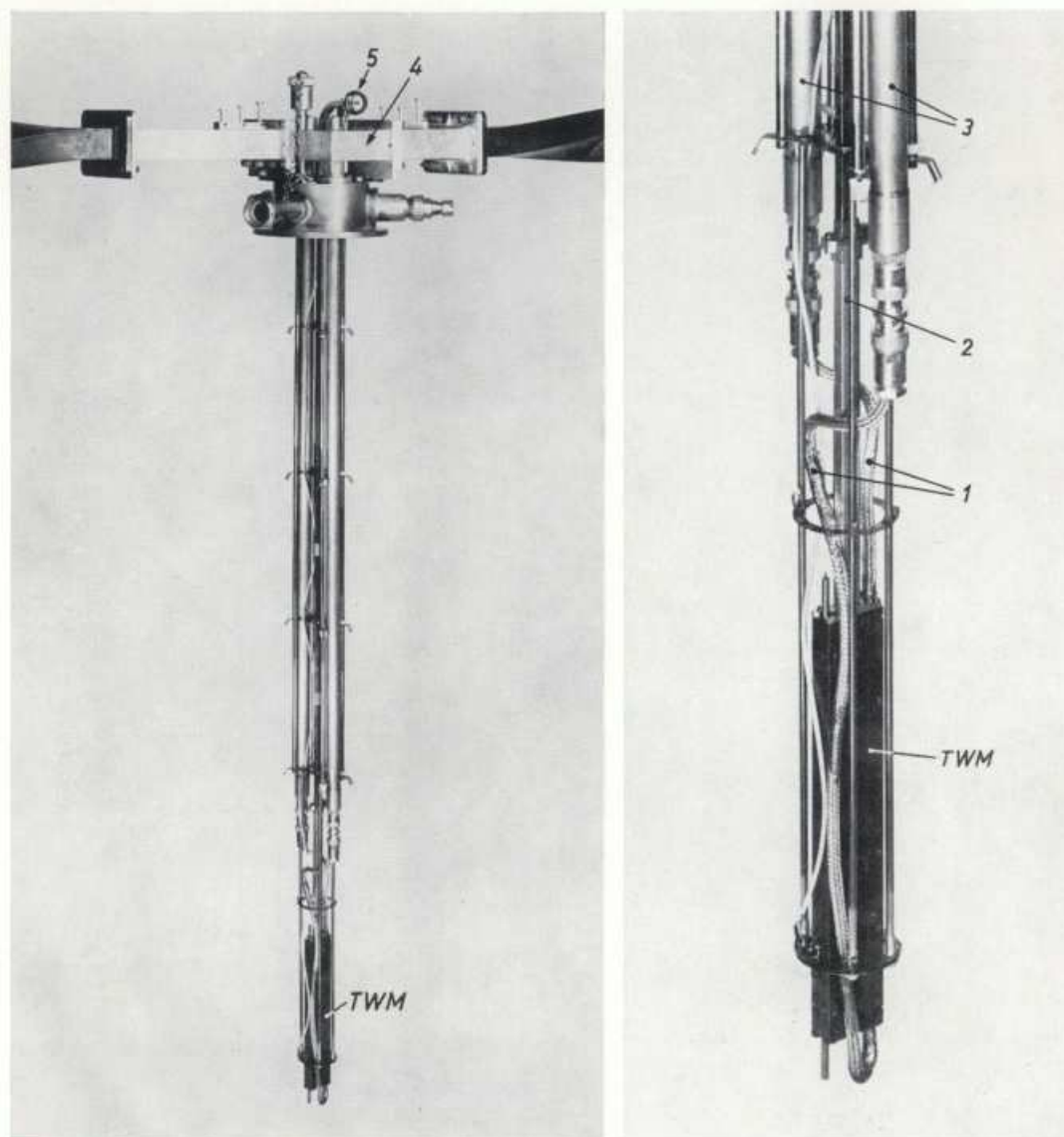


Fig. 21. De kop van de kryostaat en de verbindingen met de maser. Het onderstuk is rechts nog eens op grotere schaal weergegeven. *TWM* lopendegolfmaser. 1 coaxiale geleiders (zie ook fig. 11). 2 golfpijp voor de pompfrequentie, van materiaal met geringe warmtegeleiding. 3 coaxiale geleiders, eveneens met geringe warmtegeleiding. 4 één van de twee koppelstukken voor de overgang van coaxiale leiding naar golfpijp. 5 aansluiting van de pompgolfpijp.

geheel worden opgeheven door het gebruik van een heliumliquefactiesysteem met een gesloten heliumcyclus.

Een andere praktische moeilijkheid is het verlopen van de centrale frequentie van de maser ten gevolge van veranderingen in het veld van de permanente magneet. Deze zijn het gevolg van veranderingen in de omgevingstemperatuur. Dit effect kan volledig worden geëlimi-

We merken nog op dat de resultaten met de maser wat de ruis betreft nog verder verbeterd kunnen worden door zorgvuldig de hoogfrequente verliezen in de ingangsgeleiders zo klein mogelijk te maken. Deze vormen de hoofdbijdrage tot de ruistemperatuur (verg. 25 en 26). Ze zouden aanzienlijk verminderd kunnen

[23] P. P. Cioffi, J. appl. Phys. 33, 875, 1962.

worden door, in plaats van een coaxiale geleider, als ingangsgeleider in de kryostaat een golfpijp te gebruiken. Een ruistemperatuur van 3 à 4 °K van de maser als geheel is volkomen reëel. Anderzijds kan van de spectaculaire vermindering in ruistemperatuur van een versterkersysteem met als eerste trap een maser, ver-

componenten die aan de maser voorafgaan, zoals filters, duplexers, hoorntjes enz. De antenne kan ook zelf nog een aanzienlijke bijdrage leveren tot de totale ruis in het systeem, door het opvangen van ruis van de grond ten gevolge van de zijlussen in het stralingspatroon. Deze ruisbijdragen zullen waarschijnlijk aanzienlijk ge-

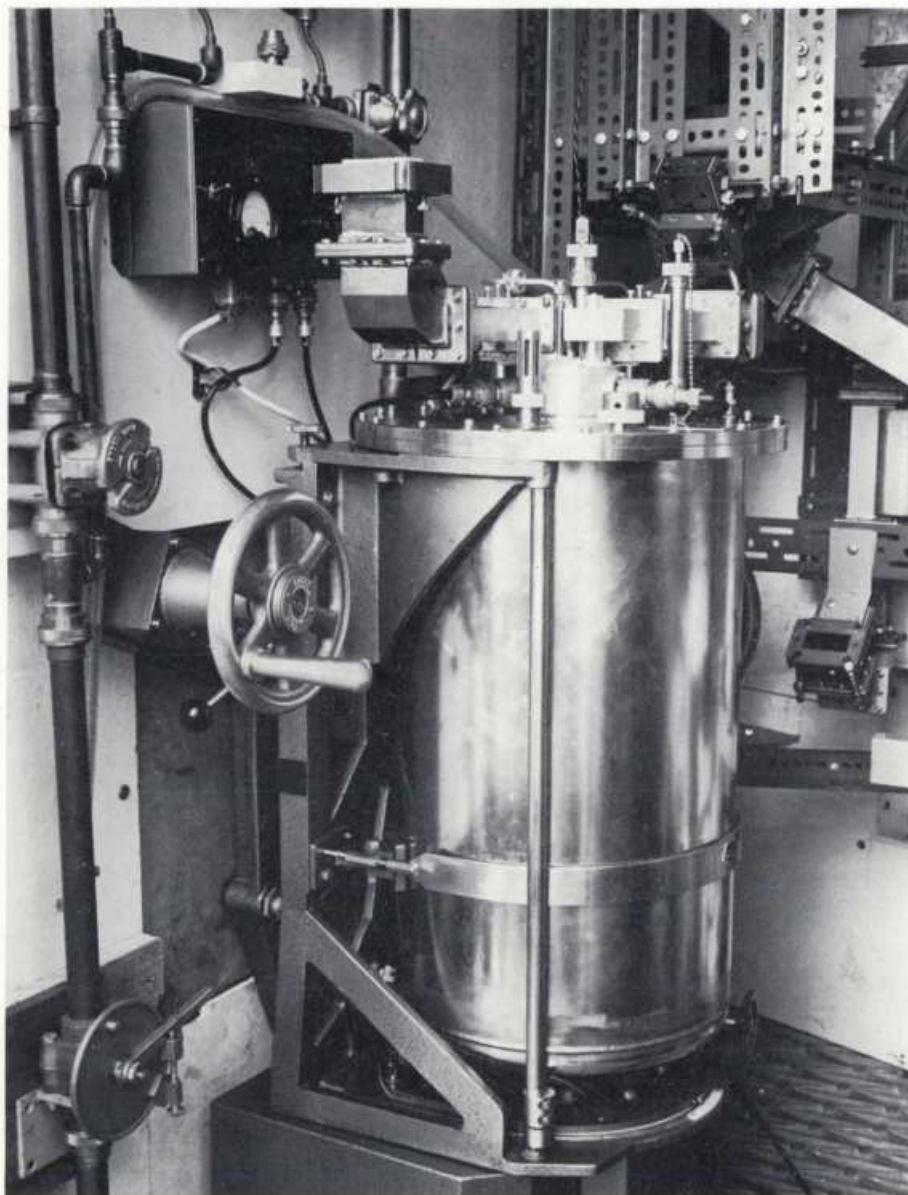


Fig. 22. Lopendegolfmaser met een bijzonder grote kryostaat, waarmee de maser onafgebroken twee dagen per heliumvulling kan werken. Het apparaat bevindt zich hier nog niet in de werkpositie; daartoe moet het over een hoek van 45° naar rechts worden gekanteld, zodat het in dezelfde positie komt als in fig. 3. De golfpijpen waarmee het moet worden verbonden, zijn rechts op de foto zichtbaar. (Reproductie met toestemming van de British General Post Office.)

geleken met meer conventionele versterkers (een goede lopendegolfbuis voor dezelfde frequentie heeft een ruistemperatuur van 900 °K), thans toch niet volledig profijt worden getrokken ten gevolge van ruisbijdragen van andere delen van het systeem. Deze ruisbijdragen zijn afkomstig van verliezen in andere noodzakelijke

reducereerd kunnen worden, als men grote zorg besteedt aan het elimineren van hun oorzaken. Het is dan ook te verwachten dat men in de nabije toekomst systemen zal realiseren die de mogelijkheden van de maser volledig kunnen uitbuiten en dus, als geheel gerekend, een zeer lage ruistemperatuur zullen hebben.

Aanhangsel I: Berekening van Q_m voor een lopendegolfmaser

De kwaliteitsfactor Q_m van het masermateriaal is gedefinieerd als:

$$Q_m = \frac{2\pi f_s W_s}{P_m} \quad (28)$$

Hierin is P_m het vermogen dat per lengte-eenheid door het masermateriaal wordt geleverd; hiervoor geldt:

$$P_m = \Delta n V_c h f_s W_{ij} \quad (29)$$

waarin Δn het verschil in bezettingsdichtheid is tussen de niveaus i en j waartussen de signaalovergang plaatsvindt. W_{ij} is de overgangswaarschijnlijkheid (verg. 13) en V_c is het volume van het masermateriaal per lengte-eenheid. Δn kan uitgedrukt worden in Δn_0 , het verschil in bezettingsdichtheid in thermisch evenwicht, en de inversie I :

$$\Delta n = -I \Delta n_0.$$

In het algemeen zijn amplitude en polarisatie van het hoogfrequente veld functies van de plaats in het kristal, zodat men, om een juiste waarde voor P_m te krijgen, W_{ij} over het volume van het kristal moet integreren.

Het vermogen dat door een elementje als aangeduid in fig. 23 geleverd wordt, is:

$$\begin{aligned} dP_m &= \Delta n \, dx \, dy \, dz \, h f_s \, W_{ij} \\ &= \Delta n \, dx \, dy \, dz \, h f_s \frac{\gamma^2}{4} \varphi(f) [(A + jB)(H + jH')]^2. \end{aligned} \quad (30)$$

We veronderstellen nu dat het polarisatievlak van het hoogfrequente veld samenvalt met het vlak door de matrixelementvectoren **A** en **B**. (Dit geval doet zich in de praktijk vaak voor,

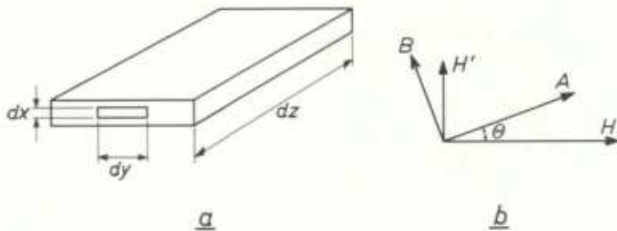


Fig. 23. a) Volume-element van het masermateriaal. b) **H** en **H'** zijn magnetische veldvectoren waaruit het magnetische wisselveld is samengesteld; **A** en **B** zijn de matrixelementvectoren.

maar als hieraan niet voldaan is, moeten **A** en **B** vervangen worden door hun projecties op het polarisatievlak van het hoogfrequente veld.) Als θ de hoek is tussen **A** en **H** (**H** is gericht langs de grote as van de polarisatie-ellips), en als we het hoogfrequente veld ontbinden in twee tegengesteld circulair gepolariseerde componenten H_+ en H_- :

$$H = H_+ + H_-, \quad H' = H_+ - H_-,$$

dan gaat (30) over in:

$$\begin{aligned} dP_m &= \Delta n h f_s \frac{\gamma^2}{4} \varphi(f) [H_+^2 (A + B)^2 + H_-^2 (A - B)^2 + \\ &\quad + 2H_+ H_- \cos 2\theta (A^2 - B^2)] \, dx \, dy \, dz. \end{aligned} \quad (31)$$

Integratie over een lengte-eenheid van het kristal (volume V_c) levert:

$$\begin{aligned} P_m &= \Delta n h f_s \frac{\gamma^2}{4} \varphi(f) [(A + B)^2 \int_{V_c} H_+^2 \, dv + (A - B)^2 \int_{V_c} H_-^2 \, dv + \\ &\quad + 2 \cos 2\theta (A^2 - B^2) \int_{V_c} H_+ H_- \, dv]. \end{aligned} \quad (32)$$

De integralen in deze uitdrukking kunnen alleen uitgerekend worden als we de veldverdeling precies kennen, wat in de meeste lopendegolfmasers niet het geval is (wel b.v. in homogeen gevulde rechthoekige golfpijpen of in bandgeleiders).

Voeren we een reciprociteitsfactor R in:

$$R = \int_{V_c} H_-^2 \, dv / \int_{V_c} H_+^2 \, dv, \quad (33)$$

dan kunnen we voor (32) bij benadering schrijven:

$$\begin{aligned} P_m &= \Delta n h f_s \frac{\gamma^2}{4} \varphi(f) \int_{V_c} H_+^2 \, dv [(A + B)^2 + R(A - B)^2 + \\ &\quad + 2 \cos 2\theta (A^2 - B^2)R]. \end{aligned} \quad (34)$$

De gemiddelde magnetische energie per lengte-eenheid in het masermateriaal is (in c.g.s. eenheden):

$$M_m = \frac{\mu}{8\pi} (1 + R) \int_{V_c} H_+^2 \, dv = \frac{\mu}{16\pi V_c} \int \mathbf{H} \mathbf{H}^* \, dv,$$

waaruit volgt:

$$\int_{V_c} H_+^2 \, dv = \frac{1}{2(1 + R)} \int \mathbf{H} \mathbf{H}^* \, dv. \quad (35)$$

De gemiddelde magnetische energie (= de gemiddelde elektrische energie = de helft van de totale energie) in de hele constructie per lengte-eenheid (volume V) is:

$$\frac{W_m}{2} = \frac{\mu}{16\pi V} \int \mathbf{H} \mathbf{H}^* \, dv. \quad (36)$$

Uit (34), (35) en (36) volgt vergelijking (19):

$$\begin{aligned} \frac{1}{Q_m} &= \Delta n h \frac{\gamma^2}{1 + R} \frac{\varphi(f)}{2} \eta [(A + B)^2 + R(A - B)^2 + \\ &\quad + 2 \cos 2\theta (A^2 - B^2)R], \end{aligned} \quad (37)$$

waarin

$$\eta = \frac{\int \mathbf{H} \mathbf{H}^* \, dv}{V} / \frac{\int \mathbf{H} \mathbf{H}^* \, dv}{V} \quad (38)$$

de vulfactor is.

Aanhangsel II: Berekening van de ruistemperatuur van de lopendegolfmaser

De equivalente ruistemperatuur is een grootheid die bij de maser een belangrijke rol speelt. Om deze te berekenen, roepen we het volgende fundamentele resultaat van de stralingstheorie in herinnering: een lichaam op temperatuur T straalt incoherente elektromagnetische energie (ruis) uit, zodanig dat het geëmitteerde vermogen P_n in één modus van het elektromagnetische veld en in een frequentiebandje Δf bedraagt:

$$P_n = \frac{a h f \Delta f}{\exp\left(\frac{hf}{kT}\right) - 1} = a \Phi(T) \Delta f. \quad (39)$$

$$= a k T \Delta f \quad \text{indien } hf \ll kT. \quad (40)$$

a is de emissiecoëfficiënt van het lichaam, die gelijk is aan de absorptiecoëfficiënt.

Ditchfield^[24] heeft laten zien dat dit resultaat ook toegepast kan worden op lichamen die niveaus met een bezettingsinversie bevatten.

We beschouwen nu een lengte-elementje dz van de lopendegolfmaser en een nauw frequentiebandje om de signaalfrequentie. De toeneming van het ruisvermogen is dan (fig. 24):

$$\begin{aligned} dP_n &= -a_L P_n \, dz + a_L \Phi(T_0) \Delta f \, dz + g P_n \, dz - g \Phi(T_m) \Delta f \, dz, \\ &\quad \text{ohmse en} \quad \text{therm. ruis} \quad \text{verster-} \quad \text{therm. ruis van} \\ &\quad \text{dielekt.} \quad \text{van de} \quad \text{king} \quad \text{masermateriaal} \\ &\quad \text{verliezen} \quad \text{constructie} \quad \text{abs. coëff.} = -g \end{aligned}$$

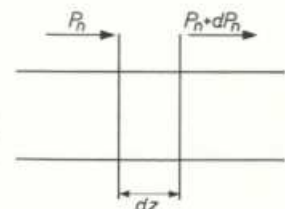


Fig. 24. Toeneming van het ruisvermogen P_n in een lengte-elementje dz van de lopendegolfmaser.

[24] C. R. Ditchfield, Solid-state electronics 4, 171, 1962.

Integratie levert voor het ruisvermogen aan de uitgang:

$$P_{n0} = G' P_{n1} + \frac{[\alpha_L \Phi(T_0) - g \Phi(T_m)] \Delta f}{g - \alpha_L} (G' - 1), \dots (41)$$

waarin $G' = e^{(g - \alpha_L)L}$ de netto numerieke versterking van de maser is. De ruis aan de ingang van het actieve gedeelte van de maser bestaat uit twee stukken: de „signaalbruis” $\Phi(T_0)\Delta f$ en de thermische ruis, veroorzaakt door de verliezen in de ingangseleiders naar het actieve stuk van de maser. Dus:

$$P_{n1} = [(1 - \alpha) \Phi(T_s) + \alpha \Phi(T_a)] \Delta f, \dots (42)$$

waarin α de absorptiecoëfficiënt en T_a de gemiddelde temperatuur van de ingangseleiders is. De verliezen in de uitgangseleiders zouden op een dergelijke wijze in rekening gebracht kunnen worden, maar de daardoor ontstane ruis is gewoonlijk te verwaarlozen. Stellen we $G' \gg 1$, $|g| \gg |\alpha_L|$ en $\Phi(T) = kT$, dan krijgen we:

$P_{n0} = G'(P_n + k|T_m|\Delta f) = G'[(1 - \alpha)kT_s + \alpha kT_a + k|T_m|] \Delta f$. De nettoversterking van de maser inclusief de ingangseleiders is $G'(1 - \alpha)$. Het ruisgetal ⁽³⁾ van de lopendegolfmaser inclusief de ingangseleiders is dus:

$$F = \frac{1}{G'(1 - \alpha)} \frac{P_{n0}}{kT_s \Delta f} = 1 + \frac{1}{T_s} \frac{\alpha T_a + |T_m|}{(1 - \alpha)}, \dots (43)$$

en de equivalente ruistemperatuur van de maser wordt:

$$T_n = \frac{\alpha T_a + |T_m|}{1 - \alpha}, \dots (44)$$

De spintemperatuur T_m kan nog uitgedrukt worden in de maser-temperatuur T_0 en de inversie I . Het verschil in bezettingsdichtheid in thermisch evenwicht is:

$$\Delta n_0 = n_{20} - n_{10} = n_{10} \left[\exp\left(-\frac{hf_{12}}{kT_0}\right) - 1 \right] \approx -n_{10} \frac{hf_{12}}{kT_0} \text{ indien } hf_{12} \ll kT_0, \dots (45)$$

Geheel analoog vinden we voor het verschil in bezettingsdichtheid als de maser werkt:

$$\Delta n \approx -n_1 \frac{hf_{12}}{kT_m} \text{ indien } hf_{12} \ll |kT_m|, \dots (46)$$

Samenvatting. De signalen die men van communicatie-satellieten opvangt, zijn, zelfs met sterk gerichte antennes, niet groter dan omstreeks 10^{-13} W. Voor het detecteren van dergelijke signalen zijn ontvangers met een zeer lage ruistemperatuur nodig; daarom wordt de lopendegolfmaser, die tot nu toe de laagste ruistemperatuur heeft, als eerste trap gebruikt in het ontvangstsysteem.

De werking van een vastestofmaser berust op de resonante wisselwerking van een hoogfrequent signaal met paramagnetische ionen in discrete energieniveaus. In het artikel wordt deze wisselwerking besproken voor het eenvoudige geval van vrije elektronen in een statisch magneetveld en voor paramagnetische ionen in kristallen. Een dergelijk systeem kan als versterker werken als er een inversie is van de bezettingen van een tweetal niveaus die resonant zijn met het signaal. De methode van Bloembergen om een continue bezettingsinversie te bewerkstelligen

De bezetting van niveau I wordt relatief vrijwel niet aangetast door het pompen (d.w.z. $\Delta n \ll n_{10}$), zodat we kunnen stellen $n_1 \approx n_{10}$. Dan volgt uit de definitie van de inversie I en (45) en (46):

$$I = -\frac{\Delta n}{\Delta n_0} \approx -\frac{T_0}{T_m},$$

of voor $T_m < 0$:

$$|T_m| \approx \frac{T_0}{I},$$

Substitutie hiervan in (44) levert verg. (25):

$$T_n = \frac{1}{(1 - \alpha)} \left[\alpha T_a + \frac{T_0}{I} \right].$$

Aanhangsel III (Noot van de Redactie)

In het gerationaliseerde Giorgi-stelsel hebben het „magnetisch dipoolmoment” en het „magnetisch oppervlaktemoment” verschillende dimensies (resp. Wbm en Am²), hetgeen speciale zorg vereist bij het hanteren van deze en daarmee direct samenhangende begrippen zoals „magnetisatie” en „gyromagnetische verhouding”. Met de volgende voorschriften past men het artikel aan bij het Giorgi-systeem en bij de (verwachte) aanbevelingen van de International Organisation for Standardization en de International Electrotechnical Commission:

- 1) Lees overal „magnetische inductie **B**” in plaats van „magneetveld **H**” en „ 10^{-4} Wb/m²” in plaats van „1 Oe”.
- 2) Schrap de c in de uitdrukkingen voor β , γ en de resonantiefrequentie op blz. 35 en 37 (de dimensie van β wordt Am²; de resonantievergelijking krijgt de gedaante $\omega = \gamma B$).
- 3) Vermenigvuldig de uitdrukkingen (19), (27), de op (27) volgende, en (37) voor $1/Q_m$ met $\mu_0/4\pi$ (dit resulteert als men de uitdrukkingen in Aanhangsel I voor de opgeslagen energie heeft aangepast aan het Giorgi-systeem). Substitueer in de berekening op blz. 47: $1 \text{ cm}^{-3} = 10^6 \text{ m}^{-3}$, $1 \text{ gauss} = 10^{-4} \text{ Wb/m}^2$, $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$.
- 4) Lees de resonantievergelijking van Kittel (blz. 48) als $\omega = \gamma[(B_0 - \mu_0 M_s)(3N_z - 1)/2]$, waarin M_s de verzadigingsmagnetisatie is.

(„pompen” in een drie-niveausysteem) wordt nader toegelicht.

Daarna worden de factoren behandeld die een rol spelen bij het ontwerpen van een lopendegolfmaser en bij de keuze van een geschikt masermateriaal. De bandbreedte van de maser kan worden vergroot door op verschillende secties van het maserkristal enigszins verschillende statische magneetvelden te laten werken. Ten slotte wordt in grote lijnen de constructie beschreven van een maser voor 4170 MHz die in de Mullard Research Laboratories is vervaardigd ten behoeve van het ontvangststation van de British General Post Office in Goonhilly Down (Cornwall), dat de signalen van de satellieten Telstar en Relay opvangt. Deze maser, die een ruistemperatuur van minder dan 20°K heeft, bestaat uit een vertragingsgolfsleider van het kamtype met als actief medium robijn op 1,5°K in een veld van 3280 Oe; de pompfrequentie is 30 150 MHz.

Een experimentele „Plumbicon” opneembuis met verhoogde gevoeligheid voor rood licht

E. F. de Haan, F. M. Klaassen en P. P. M. Schampers

621.397.331.222

Het nieuwe type televisie-opneembuis dat onlangs onder de naam „Plumbicon” is geïntroduceerd, biedt theoretisch allerlei variatiemogelijkheden. Bij onderzoek in hoeverre deze ook praktisch gerealiseerd kunnen worden, heeft men in de fotogeleidende laag met succes het PbO gedeeltelijk kunnen vervangen door PbO-houdend materiaal met een kleinere bandafstand en aldus buizen kunnen maken waarvan de gevoeligheid voor rood licht veel groter is. Hiermee is op het gebied van opneembuizen opnieuw een belangrijke stap voorwaarts in het zicht gekomen. Een van deze buizen wordt in onderstaand artikel besproken. Er zijn o.a. uitstekende resultaten mee bereikt op het gebied van de kleurentelevisie.

Het karakteristieke verschil tussen een „Plumbicon” televisie-opneembuis en een gewoon vidicon is daarin gelegen dat eerstgenoemde buis een fotogeleidende laag heeft met *blokkerende* contacten. Aan deze contacten is het te danken dat „Plumbicon” buizen een uiterst geringe donkerstroom hebben. Het contact aan de kanonzijde wordt verkregen door aan het desbetreffende oppervlak van de fotogeleidende laag het basismateriaal zodanig te doteren dat het *P*-geleidend wordt. Het andere contact wordt gevormd door de signaalplaat, die van sterk *N*-geleidend SnO_2 gemaakt is, of door het daaraan grenzende laagje van het fotogeleidende materiaal indien dat, door de aanraking met het SnO_2 , *N*-geleidend is geworden.

In een voorgaand artikel ^[1] is uiteengezet dat in een groot gebied van waarden van de donorconcentratie en van de beweeglijkheid der ladingdragers de bandafstand ΔE van het fotogeleidende materiaal theoretisch niet groter dan ca. 0,9 eV behoeft te zijn om het aanbrengen van voldoende sterk blokkerende contacten mogelijk te maken; bij deze bandafstand zou de donkerstroom bij kamertemperatuur ongeveer 10^{-8} A zijn. De bandafstand van rood PbO, waaruit de fotogeleidende laag van de in dat artikel besproken buizen in hoofdzaak bestaat, bedraagt 2,0 eV en ligt dus ver boven deze grens.

Behalve de donkerstroom wordt ook de spectrale gevoeligheidsverdeling in hoge mate bepaald door de bandafstand: de grensgolfenlengte λ_g , d.i. de bovengrens

van het golflengtegebied waarbinnen een fotogeleider absorbeert, is des te groter naarmate de bandafstand geringer is. In formule: $\Delta E = hc/\lambda_g$. Hierin is h de constante van Planck en c de snelheid van het licht. Met $\Delta E = 2,0$ eV correspondeert een grensgolflengte van ongeveer 6200 Å. Is dus uit een oogpunt van donkerstroom de relatief grote bandafstand van rood PbO voordelig, voor het verkrijgen van een buis die ook gevoelig is voor langgolvig rood licht of voor infrarode straling is het blijkbaar noodzakelijk een materiaal met een kleinere bandafstand te gebruiken.

In het Philipslaboratorium te Eindhoven is het nu gelukt „Plumbicon” buizen te vervaardigen die in het rood een grotere gevoeligheid hebben dan de eerder beschreven buizen ^[1], door de fotogeleidende laag te maken van PbO waarin een deel van de zuurstofatomen is vervangen door zwavelatomen; de bandafstand van dit materiaal is kleiner dan die van zuiver PbO en wel des te meer naarmate de fractie PbS groter is. Eén soort van deze buizen willen we in dit artikel bespreken. Het betreft hier buizen die, afgezien van de grotere gevoeligheid voor rood licht, slechts weinig van de eerder beschreven buizen verschillen. We zullen ze in het volgende aanduiden met de benaming „buis II”; de genoemde buizen met zuiver PbO noemen we „buis I”. Buis II is bij uitstek geschikt voor kleuren-televisie. Dit was aanleiding om deze buis als voorbeeld te kiezen.

Dr. E. F. de Haan (adjunct-directeur), Dr. F. M. Klaassen en P. P. M. Schampers zijn medewerkers van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

^[1] E. F. de Haan, A. van der Drift en P. P. M. Schampers. Het „Plumbicon” een nieuwe televisie-opneembuis, Philips techn. T. 25, 277-295, 1963 (no. 9).

De bijzonderheden van de buis

De „Plumbicon“-buis met verhoogde roodgevoeligheid onderscheidt zich van buis I slechts daarin dat aan de kanonzijde — d.i. dus de zijde van het P-contact — een laagje van het PbO is omgezet in PbO-PbS. Aan de zijde van het N-contact is het PbO onveranderd gelaten. Door dit laatste is de buis wat de gevoeligheid voor blauw betreft nagenoeg identiek met de andere. Dankzij echter de aanwezigheid van het PbS in de regionen die het laatst door het licht doorlopen worden, wordt nu ook de fractie van het rode licht die door zuiver PbO doorgelaten zou worden, geabsorbeerd. Hierdoor is de gevoeligheid voor rood groter en ligt de grens bij een golflengte die ruwweg 1000 Å groter is. De buis heeft dus in vergelijking met buis I een betere spectrale gevoeligheidsverdeling in het rood.

Gebruikt men de nieuwe buis in een camera voor kleurentelevisie, dan is het „rode“ kanaal zoveel gevoeliger dan bij gebruik van buis I, dat nu niet meer dit kanaal maar het „blauwe“ bepalend is voor de zg. totale gevoeligheid van de camera; deze totale gevoeligheid wordt er ca. 3× zo groot door, wat o.m. leidt tot een betere signaal-ruisverhouding van het Y-signaal. Bij gebruik van een met buis II uitgeruste kleuren-camera verkrijgt men onder gangbare omstandigheden een uitstekend televisiebeeld bij een verlichtingssterkte in de scene van slechts 500 lux [2]. Accepteert men enige ruis, dan is 1000 lux reeds voldoende. Deze verlichtingssterkten zijn niet hoger dan die welke men voor zwart-witte televisie nodig heeft bij gebruik van een beeldorthicon.

In fig. 1 vindt men de spectrale gevoeligheidsverdeling van buis II weergegeven. Zoals men ziet, vertoont deze laatste twee maxima: het eerste correspondeert met dat van zuiver PbO, het andere met dat van het PbO-PbS-mengsel.

Door de grotere gevoeligheid voor rood licht is uiteraard ook de gevoeligheid voor wit licht groter: deze bedraagt [3] ca. 400 $\mu\text{A}/\text{lm}$. Zoals men in fig. 2 kan zien, vertoont de fotostroom i_f als functie van de aangelegde spanning weer het verzadigingseffect. De coëfficiënt γ uit de formule $i_f \sim E^\gamma$ die het verband beschrijft tussen de fotostroom en de verlichtingssterkte E , ligt, evenals bij buis I, dicht bij één.

Doordat nu al het licht in de laag geabsorbeerd wordt, is er geen onscherpte door verstrooiing van aan de achterzijde gereflecteerd rood licht. Het scheidend vermogen van de buis is daardoor nog beter dan dat van buis I.

[2] Een beschouwing over de factoren die, buiten de gevoeligheid van de opneembuis, de vereiste verlichtingssterkte bepalen, vindt men in een artikel van A. G. van Doorn dat binnenkort in dit Tijdschrift zal verschijnen.

[3] Gemeten op dezelfde wijze als beschreven is in het aangehaalde artikel [1]. Ook hier onder wit licht dus te verstaan: zwarte straling van 2640 °K.

Ten gevolge van zijn grote gevoeligheid voor rood licht bevat de donkerstroom van buis II een niet te verwaarlozen component die veroorzaakt wordt door het licht van de katode. Deze component, een parasitaire fotostroom dus, is uiteraard sterker naarmate λ_g

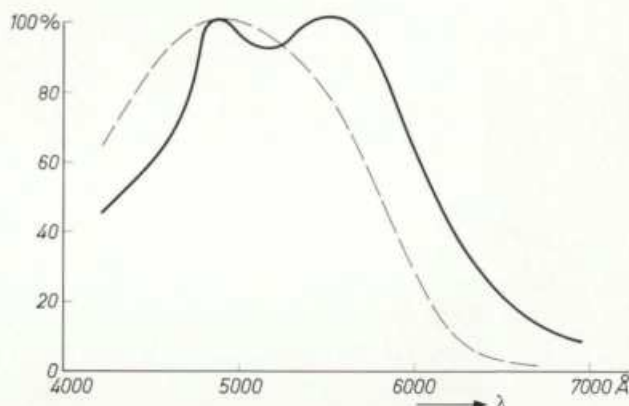


Fig. 1. Spectrale gevoeligheid van een experimentele „Plumbicon“ opneembuis waarin in een deel van de fotogeleidende laag het PbO gedeeltelijk is vervangen door PbS (buis II). De gevoeligheid voor rood licht is daardoor aanzienlijk vergroot. De linkertop van de curve correspondeert met die voor PbO, de andere met die van het PbO-PbS mengsel. De streeplijn geeft de spectrale gevoeligheidsverdeling van een buis met een PbO-laag gemaakt volgens het standaardprocédé^[1].

groter is. Door geschikte maatregelen, zoals b.v. het kiezen van een lage katodetemperatuur en het gebruik van een nauw diafragma in het kanon, kan hij echter redelijk klein gehouden worden. De donkerstroom van buis II is dan ook, zelfs bij een aangelegde spanning van 100 V, niet sterker dan ca. 3×10^{-9} A (fig. 2). Wat de responsiesnelheid betreft, zijn buis I en buis II ongeveer gelijkwaardig; zie het registrogram fig. 3. Ook de levensduur van de tot nu toe vervaardigde buizen II bleek niet onder te doen voor die van de buizen I.

Zonder terug te komen op ons voornemen slechts één soort buis te bespreken, tot slot toch nog een opmerking over een van de overige buizen die we gemaakt

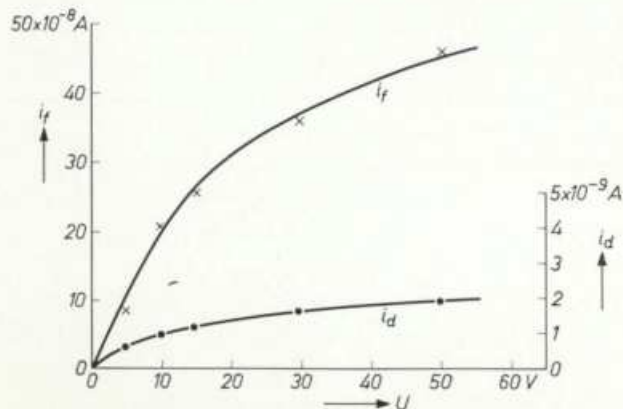


Fig. 2. Verloop van de bij een bepaalde verlichtingssterkte vloeiende fotostroom i_f en van de donkerstroom i_d van buis II met de spanning U over de fotogeleidende laag.

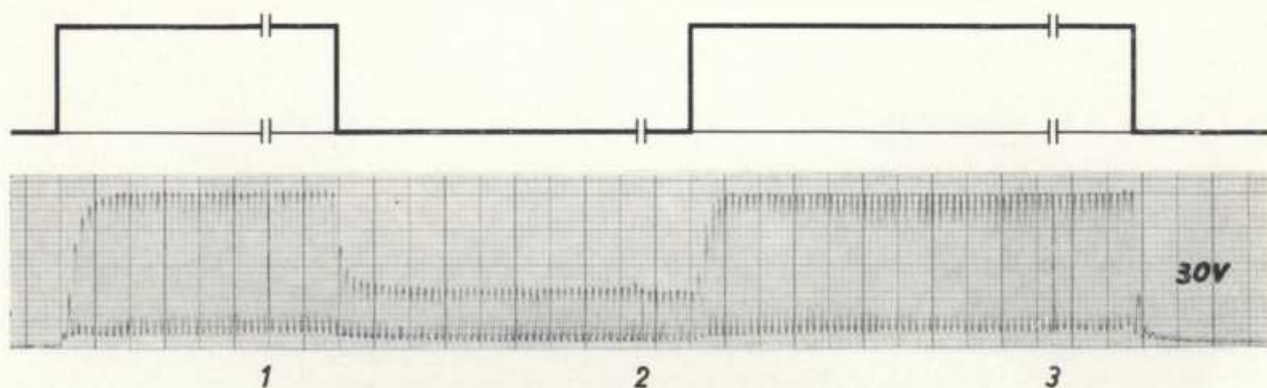


Fig. 3. Registrogram van de responsie van buis II bij een aangelegde spanning van 30 V. Het registrogram is verkregen door van een in werking zijnde buis alleen de bovenhelft van het scherm te verlichten. De signaalstroom bestaat dan uit een reeks impulsen met een periode van $1/50$ s (een halve beeldperiode, en wel doordat er geïnterlineerd wordt afgetast). Het verlichtingsprogramma ziet men geschetst boven het registrogram. Het begon steeds met één minuut duisternis. Bij 1, 2 en 3 werd het registreren gedurende resp. 10, 10 en 30 s gestaakt.

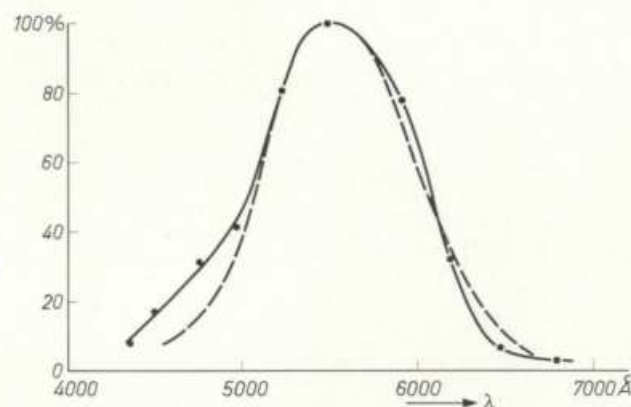


Fig. 4. Ter illustratie van de mate waarin het mogelijk is aan de spectrale gevoeligheidsverdeling van een „Plumbicon“ buis waarvan de fotogeleidende laag uit PbO-PbS bestaat, een bepaalde gewenste vorm te geven. De curve is gemeten aan een buis bij de vervaardiging waarvan getracht is de spectrale gevoeligheidsverdeling zo goed mogelijk te doen samenvallen met die van het menselijk oog (streeplijn).

hebben. Deze andere buis is niet gemaakt met het oog op geschiktheid voor een zekere toepassing maar uitsluitend ter demonstratie in welke mate het mogelijk is aan een „Plumbicon“ buis een bepaalde spectrale gevoeligheidsverdeling mede te delen. Als gewenste spectrale gevoeligheidsverdeling is hier die van het menselijk oog gekozen. Het resultaat vindt men in fig. 4. Zoals men ziet, zijn de verschillen zeer gering; alleen in het blauw is de buis relatief wat gevoeliger dan het oog.

Samenvatting. De bovengrens van het gevoeligheidsgebied van een „Plumbicon“ opneembuis kan naar een grotere golflengte worden verschoven door aan het PbO enig PbS toe te voegen. Besproken wordt een experimentele buis, waarin dat gebeurd is. In deze buis (buis II) bestaat de fotogeleidende laag deels uit zuiver PbO, deels uit een PbO-PbS-mengsel. De eigenschappen ervan zijn nagenoeg identiek met die van een buis waarin zuiver PbO gebruikt is (buis I), maar de buis is in het rood veel gevoeliger en heeft een iets groter scheidend vermogen. Buis II is even snel als buis I (responsietijd ca. $3/50$ seconde). De waarde van γ ligt dicht bij één. De donkerstroom is ca. 3×10^{-9} A.

Fazenleer

II. Kwantitatieve beschouwingen over binaire systemen

J. L. Meijering

541.12.01

De berekening van een binair toestandsdiagram — althans van bepaalde details of verbanden hierin, want algehele berekening is in de praktijk niet doenlijk — schept voor ons de mogelijkheid zowel van *controle* als van *aanvulling* van het experimenteel bepaalde diagram. We zullen voorbeelden van beide geven. Wat de mogelijkheid van aanvulling betreft, geven wij als voorbeeld een voorspelling van metastabiele ontmenggebieden, die men zonder deze voorspelling niet gemakkelijk aan het licht zou hebben kunnen brengen.

Onze benadering zal van twee kanten gebeuren: nu eens zullen we het verloop van de vrije enthalpie als gegeven beschouwen en daaruit conclusies trekken over het toestandsdiagram, om dan weer het toestandsdiagram als uitgangspunt te nemen en conclusies te trekken aangaande de vrije enthalpie, of meer in het bijzonder de enthalpie of de entropie. We zullen zoveel mogelijk streven naar kwantitatieve beschouwingen, maar waar dit van pas komt ook kwalitatieve aspecten niet onbesproken laten. Aangezien datgene wat in het toestandsdiagram kwantitatief begrepen kan worden, slechts een klein deel van het totaal uitmaakt, zou anders een al te fragmentarisch beeld ontstaan.

Nadere uitwerking van enige thema's uit deel I

In het eerste deel van dit artikel is als eerste benadering de volgende formule gegeven voor de vrije enthalpie G van een binaire fase:

$$G = H - TS$$

$$= ax(1-x) + RT\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\}. \quad (1)$$

De factor a , maat voor de energetische wisselwerking tussen de atomen of moleculen der componenten, onderstellen we voorlopig steeds positief.

In aanmerking nemende dat deze formule symmetrisch is ten opzichte van $x = \frac{1}{2}$, en dus niet algemeen toepasselijk is, hebben we ons direct een afwijking van deze formule veroorloofd en zijn we in het verdere betoog steeds van asymmetrische G - x - en T - x -diagrammen uitgegaan. We keren thans even op onze schreden terug en baseren ons op deze symmetrische formule.

Wegens de genoemde symmetrie ten opzichte van $x = \frac{1}{2}$, is de dubbelraaklijn aan de G - x -kromme voor elke temperatuur *horizontaal*. Aangezien het raakpunt de concentratie aangeeft waarbij voor de desbetreffende temperatuur ontmenging begint op te treden, verkrijgen we de vergelijking van de grens van het ontmenggebied (T als functie van x) door $dG/dx = 0$ te stellen. Dit levert op:

$$T = \frac{a(1-2x)}{R \ln[(1-x)/x]}. \quad (2)$$

Voor het aldus berekende ontmenggebied zie fig. 1.

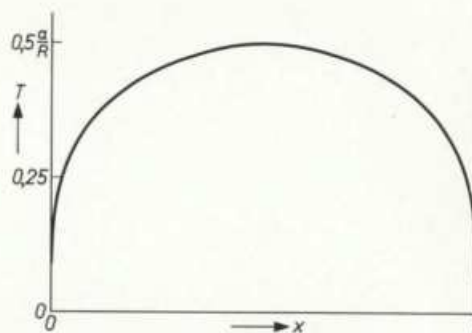


Fig. 1. Ontmenggebied berekend met formule (2).

Veel minder eenvoudig is de afleiding als we een asymmetrisch geval beschouwen, doch ze brengt een aspect aan het licht dat anders gemakkelijk over het hoofd kan worden gezien. We nemen nu:

$$H = a(2x - x^2 - x^3). \quad (3)$$

Houden we voor de mengentropieterm eenvoudigheidshalve dezelfde term aan, i.c. de uitdrukking volgens Gibbs:

$$S = -R\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\}, \quad (4)$$

dan wordt:

$$G = a(2x - x^2 - x^3) + RT\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\}. \quad (5)$$

Noemen we de concentraties van de raakpunten van de dubbelraaklijn x_1 en x_2 , dan kan men de volgende vergelijkingen afleiden:

$$RT \ln \frac{1-x_1}{1-x_2} = a(x_2^2 + 2x_2^3 - x_1^2 - 2x_1^3), \quad (6)$$

Prof. dr. J. L. Meijering, destijds medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium te Eindhoven, thans hoogleraar in de Anorganische Scheikunde en de Metaalkunde aan de Technische Hogeschool te Delft.

$$RT \ln \frac{x_1}{x_2} = 2a (x_1 + x_1^2 - x_1^3 - x_2 - x_2^2 + x_2^3). \quad (7)$$

Terwijl men in verg. (2) heel gemakkelijk T als functie van x kan uitrekenen, moet men T en b.v. x_2 uit (6) en (7) grafisch of door successieve benadering oplossen. Het is nl. niet mogelijk om x_2 uit (6) en (7) te elimineren, wat in het symmetrische geval, waarbij steeds $x_2 = 1 - x_1$, wel het geval is. De formules (6) en (7) stellen samen een T - x_1 - x_2 -kromme in drie dimensies voor.

Wat zo heel duidelijk wordt, is dat de oplosbaarheid van een stof niet alleen bepaald wordt door de eigenschappen van de desbetreffende oplossing, maar dat de oplosbaarheid zeer essentieel afhangt van de faze (fazen) waarmee de oplossing in evenwicht is. Dit is vanzelfsprekend genoeg, maar het wordt toch nog te vaak vergeten. Het heeft niet veel zin conclusies te trekken uit de vergelijking van oplosbaarheden van zuurstof in Cu en Ni, als men niet in aanmerking neemt dat Cu_2O resp. NiO de coëxisterende fazen zijn. Een oplosbaarheid is geen eigenschap van de oplossing zonder meer.

In binaire systemen spelen de „connoden” — dat zijn lijnen die in een tweefazengebied punten verbinden die de concentraties van twee coëxisterende fazen aangeven — dan ook een belangrijke rol; de gewoonte er een aantal te tekenen heeft meer te betekenen dan een arcering: men wordt eraan herinnerd dat telkens twee punten bij elkaar horen.

Voor de uitwerking van een ander thema uit deel I geven we nu de kwantitatieve uitdrukkingen voor de afhankelijkheid van de oplosbaarheid x_e van de temperatuur en van de druk. Deze uitdrukkingen zijn voor het eerst door Van der Waals afgeleid. Hoewel de afleiding niet moeilijk is, volstaan we ermee hiervoor naar de literatuur te verwijzen [1]. Wel willen we laten zien dat de hier gegeven uitdrukkingen volledig in overeenstemming zijn met de kwalitatieve beschouwingen uit deel I. De uitdrukkingen luiden:

$$\frac{dx_e}{dT} = \frac{dS/dx - \Delta S/\Delta x}{d^2G/dx^2}, \quad \dots \quad (8)$$

$$\frac{dx_e}{dp} = - \frac{dV/dx - \Delta V/\Delta x}{d^2G/dx^2}, \quad \dots \quad (9)$$

waarbij de grootheden van het tweede lid dienen te worden genomen bij de concentratie $x = x_e$. $\Delta S, \Delta V$ en Δx stellen voor: $S' - S$, $V' - V$ en $x' - x$, waarin de grootheid met het accentteken telkens betrekking heeft op de coëxisterende faze. De zojuist vermelde invloed van de coëxisterende faze komt in deze formules duidelijk tot uiting.

Aan de hand van een figuur die in hoofdzaak gelijk is aan fig. 2, gingen we in deel I na hoe de oplosbaar-

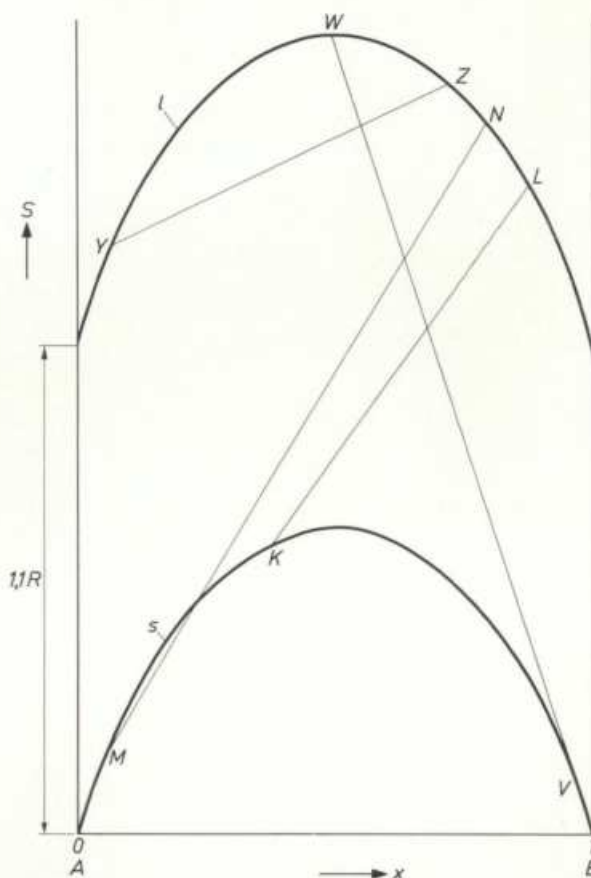


Fig. 2. Geïdealiseerd S - x -diagram voor legeringen van normale metalen, dat reeds in deel I als fig. 22 is opgenomen. Voor nadere toelichting zij hiernaar verwezen. De lijnen VW en YZ worden voor beschouwingen verderop in het artikel gebruikt.

heid van B in de vaste faze met de temperatuur verandert. Dit is gebleken ervan af te hangen hoe groot de helling van de raaklijn aan de onderste S - x -curve ($= dS/dx$) is, vergeleken met de helling van de rechte die het raakpunt verbindt met het bijbehorende punt van de coëxisterende faze ($= \Delta S/\Delta x$). Is de eerste helling kleiner (zoals bij het evenwicht KL), dan neemt de oplosbaarheid af met de temperatuur, is zij groter (bij MN), dan neemt de oplosbaarheid toe. We constateren dat formule (8) tot dezelfde gevolgtrekkingen leidt, mits d^2G/dx^2 positief is. Hetzelfde geldt mutatis mutandis voor verg. (9).

Hier raken we aan een zeer belangrijk punt: d^2G/dx^2 kan inderdaad niet anders dan positief zijn; bij negatieve d^2G/dx^2 hebben we nl. te doen met een labiel systeem. Men bekijkt b.v. fig. 3. d^2G/dx^2 is negatief tussen de buigpunten A en B van de kromme. In dit gebied zal elke lokale fluctuatie in de concentratie de vrije enthalpie doen dalen, en een steeds verdergaande ontmenging zal het gevolg zijn. Is de aanvankelijke toestand b.v. D , dan geeft het punt E op de lijn FG

[1] Zie b.v. J. L. Meijering, Philips Res. Repts. 3, 281, 1948.

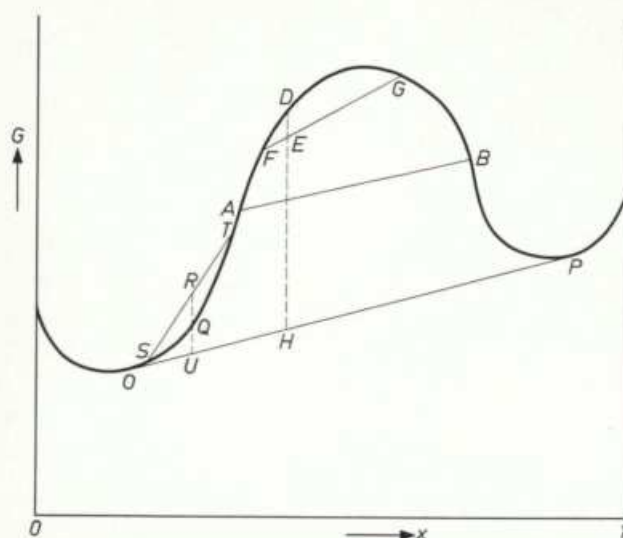


Fig. 3. Ter onderscheiding van labiele, metastabiele en stabiele gebieden in het G - x -diagram.

een mogelijk tussenstadium in dit ontmengingsproces weer. Dit onherroepelijk — zij het soms langzaam — voortgaande ontmengingsproces kan pas tot een einde komen in punt H op de dubbelraaklijn OP . Ter vergelijking beschouwen we ook een begintoestand tussen een buigpunt en een raakpunt, b.v. Q . Nu zou ontmenging op kleine schaal, b.v. tot R op lijn ST , tot gevolg hebben dat de vrije enthalpie zou stijgen. Wel kan een stabielere toestand bereikt worden door ontmenging tot punt U op de dubbelraaklijn.

Kortom, voor wat de homogene fase betreft, bevinden we ons tussen de buigpunten in een *labiel*

gebied, tussen raakpunt en buigpunt in een *metastabiel* gebied, en voorbij de raakpunten in een *stabiel* gebied.

De meetkundige plaats van de buigpuntsconcentraties in het T - x -diagram is de zg. *spinodale* (de stippellijn in fig. 4). Ze grenst het labiele van het metastabiele gebied af en raakt de grens van het ontmenggebied in het kritische punt C . Voor de spinodale geldt dat $d^2G/dx^2 = 0$, en voor het kritische punt dat zowel d^2G/dx^2 als d^3G/dx^3 nul zijn. Wordt G gegeven door verg. (5), dan vinden we met behulp van het bovenstaande voor de spinodale:

$$T = x(1-x)(2+6x)(a/R),$$

en voor het kritische punt:

$$x = \frac{2 + \sqrt{13}}{9} = 0,623,$$

$$\text{en } T = \frac{140 + 52\sqrt{13}}{243} \frac{a}{R} = 1,348 \frac{a}{R},$$

zie fig. 4. De grens van het ontmenggebied in fig. 4 is met behulp van (6) en (7) door successieve benadering berekend.

Na aldus uit een gegeven verloop van de vrije enthalpie het ermee corresponderende ontmenggebied te hebben berekend, gaan we het thans over een andere boeg gooien: we beschouwen een bepaald ontmenggebied als gegeven, en vragen ons af hoe wij met dit als uitgangspunt ons nadere kennis van het toestandsdiagram kunnen verschaffen.

Het toestandsdiagram in de nabijheid van een kritisch punt

Soliduscurve boven ontmenggebied

Stellen we ons een T - x -diagram voor ogen dat aan de onderzijde een ontmenggebied van een vaste fase vertoont. Stellen we ons tevens voor dat juist boven het kritische punt de soliduscurve van deze fase verloopt. Uit het voorgaande weten we dat in het kritische punt d^2G/dx^2 (en d^3G/dx^3) van de desbetreffende fase nul is. Aan de soliduscurve zal d^2G/dx^2 derhalve nog maar weinig van nul kunnen verschillen. Dit betekent blijkens verg. (8) dat dx/dT groot is: in de buurt van het kritische punt vertoont de soliduscurve in zo'n geval een vrijwel horizontaal verloop. Voorbeelden hiervan zijn gevonden bij de systemen Al-Zn en Au-Pt, zie fig. 5.

Komt een soliduscurve net in contact met een ontmenggebied, dan is het kritische punt tevens buigpunt van de soliduscurve, met een zuiver horizontale lijn als gemeenschappelijke (buigpunts-)raaklijn. In fig. 6 is afgebeeld hoe het T - x -diagram eruit ziet als de soliduscurve relatief nog iets lager ligt. Er treedt dan

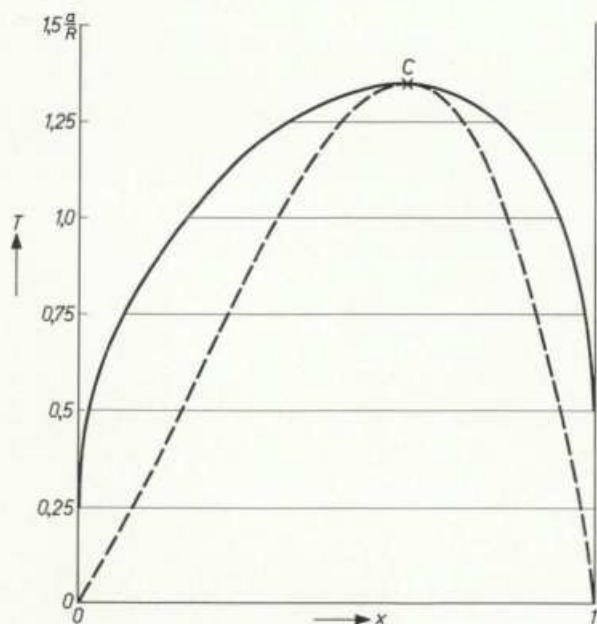


Fig. 4. Berekend ontmenggebied en *spinodale* (stippellijn), die het labiele van het metastabiele gebied afgrenst. C is het kritische punt. Voor de berekening is aangenomen dat het verloop van de vrije enthalpie door verg. (5) wordt gegeven.

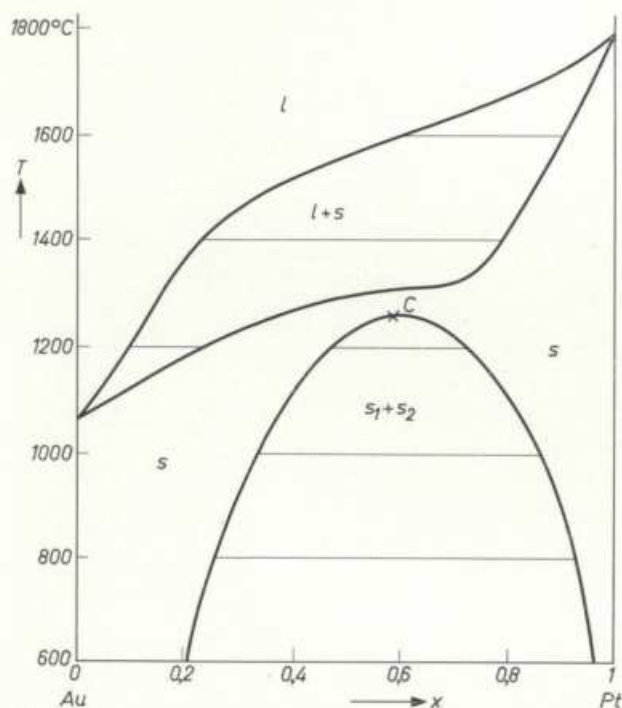


Fig. 5. T - x -diagram van het systeem Au-Pt, met tamelijk horizontaal verloopende soliduscurve in de buurt van het kritische punt C. Zo'n flauw gebogen soliduscurve (of liquiduscurve) wijst op de nabijheid van een ontmenggebied.

een zg. *peritectisch* driefazenevenwicht op. Men merke op dat bij een dergelijk driefazenevenwicht, anders dan bij het eutectische, de vloeibare fase „perifeer” ligt ten opzichte van de twee coëxisterende vaste fasen.

Liquiduscurve boven ontmenggebied

Liquiduscurves met een opmerkelijk vlak verloop heeft men o.m. gevonden bij de metallische systemen Cu-Fe, Cu-Co en Cu-Li en bij het systeem water-salicylzuur, dat een klassiek voorbeeld is geworden in de groep van de niet-metallische systemen.

We kunnen nu de hierboven gebruikte argumentatie gaan omkeren. Het verloop van de liquiduscurve wijst erop dat voor wat de vloeibare fase betreft d^2G/dx^2 klein is. Dus zal er een kritisch punt van een ontmenggebied van een vloeibare fase in de buurt zijn. Men realiseer zich dat alleen als dit ontmenggebied *boven* de liquiduscurve ligt — op deze mogelijkheid komen we straks terug —, het ontmenggebied stabiel kan zijn; in het geval dat we nu willen beschouwen, waarin het ontmenggebied *onder* de liquiduscurve ligt, is het metastabiel (fig. 7). Een dergelijk metastabiel ontmenggebied treedt alleen bij *onderkoeling* van de stabiele vloeistoffase aan het licht.

In dit verband willen we het fraaie onderzoek van Nakagawa vermelden [2]. Nakagawa ging uit van gesmolten Cu-Fe- en Cu-Co-legeringen met een Cu-gehalte van ongeveer 50 at. %, welke een opvallend vlakke liquiduscurve vertonen. Door deze gesmolten legerin-

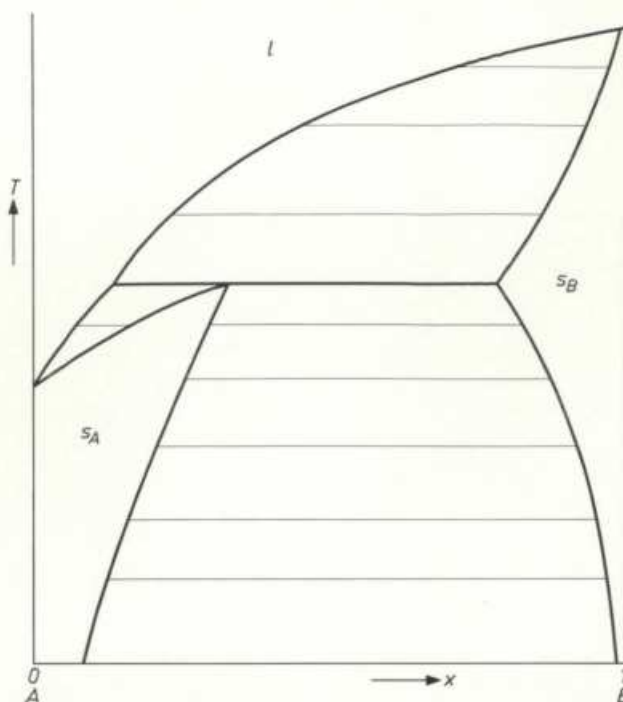


Fig. 6. T - x -diagram met een *peritectisch* driefazenevenwicht ($l + s_A + s_B$). De vloeibare fase ligt hier „perifeer” ten opzichte van de twee vaste fasen. Men kan dit diagram uit het vorige ontstaan denken door de soliduscurve verder te laten zakken.

gen resp. 20 en 90 °C te onderkoelen, wist hij inderdaad ontmenging teweeg te brengen. Wat dit onderzoek zo interessant maakt, is dat de temperatuurwaarden waarbij de ontmenging optreedt, met redelijke nauwkeurigheid geschat kunnen worden.

Voor de bedoelde schatting gaat men uit van verg. (8). Door de raaklijn aan het buigpunt van de desbetreffende liquiduscurve te trekken [3], vindt men de

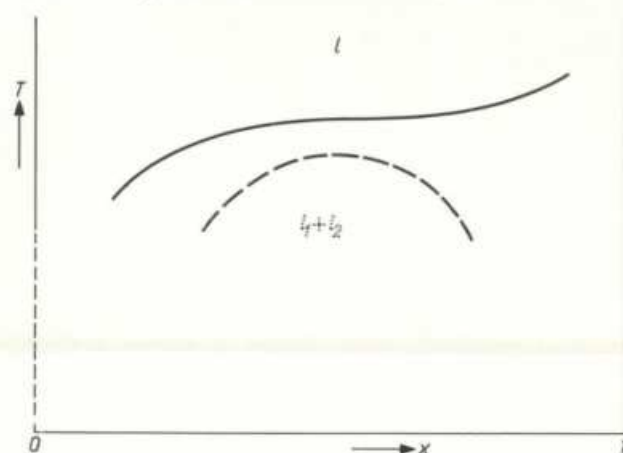


Fig. 7. Metastabiel ontmenggebied *onder* een liquiduscurve. Het vlakke verloop van de liquiduscurve wijst op de nabijheid van een ontmenggebied van de vloeibare fase. Daar dit ontmenggebied hier *onder* de liquiduscurve ligt, kan het niet anders dan metastabiel zijn. Men vergelijkte deze figuur ook met fig. 21b van deel I.

[2] Y. Nakagawa, Acta metallurgica 6, 704, 1958.

[3] De liquiduscurves van de systemen Cu-Fe, Cu-Co en Cu-Li kan men b.v. vinden in M. Hansen en K. Anderko, Constitution of binary alloys, McGraw-Hill, New York 1958.

waarde van dx/dT in de buurt van het kritische punt. Aangenomen dat de liquiduscurve δT hoger ligt dan de kritische temperatuur, en δT klein is, mogen we voor d^2G/dx^2 schrijven:

$$\frac{d^2G}{dx^2} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial x^2} \delta T.$$

Invullen van $\partial G/\partial T = -S$ geeft:

$$\frac{d^2G}{dx^2} = -\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \delta T. \quad \dots (10)$$

Nemen we voor S de uitdrukking van Gibbs (verg. 4), dan wordt bij de gegeven concentratie, $x = 50$ at. %:

$$\frac{d^2G}{dx^2} = R \delta T/x(1-x) = 4R \delta T.$$

Om de teller van verg. (8) te schatten, kijken we naar fig. 2. Daar bekend is dat de mengkristallen waarmee de vloeibare mengsels bij 50 at. % Cu coëxisteren, weinig Cu bevatten, mogen we het tweefazen-evenwicht ruwweg door de lijn VW voorstellen. Bij $x = 0,5$ is $dS/dx = 0$ en $\Delta S/\Delta x$ ongeveer gelijk aan $-R(1,1 + \ln 2)/0,5$, zodat de uitkomst wordt:

$$dx/dT \approx 0,9 \delta T \text{ ofwel } dT/dx \approx 1,1 \delta T.$$

De vele toegepaste benaderingen maken het resultaat zeker niet op 10% betrouwbaar, en derhalve zullen we dT/dx gemakshalve gelijkstellen aan δT . Voor de beide genoemde systemen Cu-Fe en Cu-Co klopt dit inderdaad bevredigend. Voor het systeem Cu-Li, eveneens met 50 at. % Cu, kan men afgaande op het verloop van de liquiduscurve^[3] voorspellen dat ontmenging zal optreden bij een onderkoeling van ca. 200 °C. Deze voorspelling wacht nog op experimentele bevestiging.

Men zou kunnen tegenwerpen dat de voorwaarde dat δT klein is, bij deze systemen niet vervuld is. Echter aan verg. (10) zien we dat deze voorwaarde niet vervuld hoeft te zijn indien $\partial^2 S/\partial x^2$ niet van T afhangt. Mits de uitdrukking van Gibbs een goede benadering is van de S - x -kromme, is dit ook niet het geval.

Liquiduscurve onder ontmenggebied

We liepen zojuist al vooruit op de mogelijkheid van een ontmenggebied in de vloeibare fase gelegen *boven* een vlak verlopende liquiduscurve (fig. 8). Daar een dergelijk ontmenggebied, anders dan het eerst besprokene, stabiel is, vormt de experimentele bepaling ervan geen speciaal probleem. Dit type ontmenggebied, met een zg. *benedenkritisch mengpunt*, is om een heel andere reden belangwekkend. Met name het feit dat in dit geval *temperatuurverhoging* de ontmenging te weegbrengt, is niet zomaar te begrijpen. Het wijst op een „abnormaal” verloop van de mengentropiecurve, zoals we thans zullen toelichten.

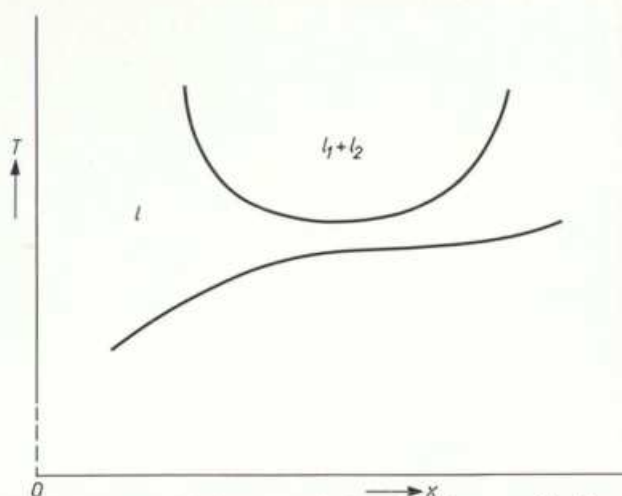


Fig. 8. Ontmenggebied van een vloeibare fase *boven* een liquiduscurve. Een dergelijk ontmenggebied is stabiel. Voorbeeld: CO₂-orthonitrofenol.

Als normaal is tot dusver beschouwd het verloop van de S - x -curve volgens Gibbs. Het is voor ons betoog voldoende van deze curve te zeggen dat ze, van boven bezien, volkomen „bol” is. Hetgeen betekent dat elke verbindingslijn tussen punten van deze curve (b.v. lijn YZ in fig. 2), welke lijnen heterogene evenwichten voorstellen, *beneden* de S - x -curve van de homogene fase verloopt. Aangezien temperatuurverhoging uiteindelijk leidt tot de vorming van de toestand met de grootste entropie, i.e. de homogene fase, is duidelijk dat in het geval in kwestie temperatuurverhoging de onderlinge mengbaarheid zal doen toenemen. (Een analoog voorbeeld biedt fig. 23b van deel I, die betrekking heeft op de retrograde soliduscurve. Zolang de lijn MN onder de curve van de homogene vaste fase verloopt, neemt de oplosbaarheid van B in de vaste fase toe bij toenemende temperatuur.) Omgekeerd moeten we een *afnemende* onderlinge mengbaarheid bij toenemende temperatuur zoals men die in het laatstgenoemde type ontmenggebied aantreft, in verband brengen met een S - x -curve die van boven beschouwd ergens „hol” is^[4] (fig. 9). Hierin zijn verbindingslijnen mogelijk die geheel of gedeeltelijk boven de curve zelf lopen.

Is de S - x -kromme van het type in fig. 9, dan zal de H - x -kromme meestal óók niet „bolvormig” zijn (tot welke mogelijkheid we ons tot dusver beperkt hebben door de factor a in verg. (1) en (3) positief te nemen), maar „komvormig” (fig. 10). Dit betekent dat de wisselwerking tussen de atomen of moleculen der componenten energetisch gunstig is. Een energetisch gunstige wisselwerking komt zeker zo vaak voor als een ongunstige. De reden dat we haar nu pas beschouwen, is dat ze in combinatie met een normale S - x -curve geen ontmenging geeft — echter wel in combinatie met een „abnormale” S - x -curve.

Een goed voorbeeld van dit laatste vindt men bij triethylamine-water. In dit systeem bestaat een tendens tot

hydraatvorming. Menging van de componenten in de vloeibare fase geeft verlaging zowel van de energie als van de entropie. De energetisch gunstige hydraatvorming leidt nl. tot een vermindering van beweeglijkheid der moleculen, dus tot *verstarring*, en daarmee tot entropieverlies. Bij lage temperatuur is wegens de energieterm de mengbaarheid goed; bij verhoging van de temperatuur gaat de entropieterm overwegen en neemt de mengbaarheid af. Zo verklaart men het optreden van ontmenging bij temperatuurverhoging.

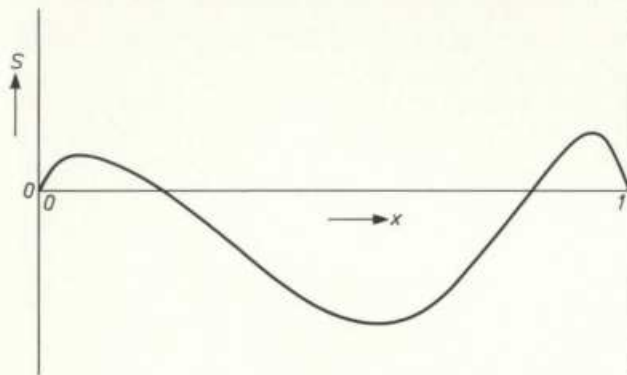


Fig. 9. „Abnormale” mengentropiecurve. Een dergelijke mengentropiecurve ligt ten grondslag aan ontmenggebieden als in fig. 8, waarbij de ontmenging toeneemt bij toenemende temperatuur.

Een zeer bijzonder geval doet zich voor als bovenstaande typen S - x - en H - x -curves bij temperatuurverhoging van vorm veranderen, en wel tot een normale, geheel bolle S - x - en een bolle H - x -curve. Dit gebeurt b.v. bij het bovengenoemde systeem doordat de hydraatmoleculen bij verhoging van de temperatuur sterker dissociëren. Aldus kan een *gesloten* ontmenggebied ontstaan — dat dus zowel een benedenkritisch als een bovenkritisch mengpunt heeft. Het eivormige ontmenggebied in het systeem nicotine-water is hiervan het klassieke voorbeeld.

In *vaste* fasen is geen enkel benedenkritisch mengpunt bekend, en nog maar enkele mengentropiecurves

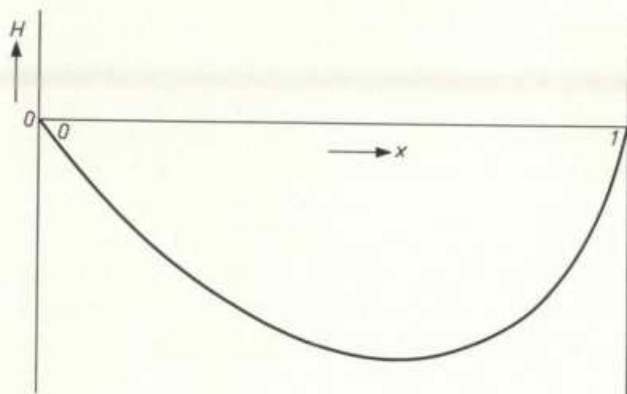


Fig. 10. Mengenthalpiecurve bij energetisch gunstige wisselwerking tussen de atomen of moleculen der componenten.

die niet geheel bol zijn. Er zijn in de vaste fase zoveel verschillende kristalstructuren mogelijk dat indien een tendens tot entropie- en energieverlaging leidt tot het optreden van een tweede fase, deze altijd wel een andere kristalstructuur zal hebben. Een dergelijke „ontmenging” in fasen met *verschillende* structuur kan onmogelijk een kritisch punt opleveren.

Een korte recapitulatie alvorens verder te gaan. Wij hebben als sleutel voor enige berekeningen van het toestandsdiagram in de buurt van het kritische punt het feit gebruikt dat d^2G/dx^2 in dit punt nul is. Hieraan hebben we vervolgens kwalitatieve beschouwingen vastgeknoopt, waarin uit de vorm van voorkomende ontmenggebieden conclusies aangaande het verloop van S - x - en H - x -curves werden getrokken.

Men zal kunnen begrijpen dat we voor verdere berekeningen nog de meeste houvast hebben als we ons beperken tot „verdunde oplossingen”, in welk geval bij de berekening allerlei vereenvoudigingen toegepast kunnen worden. Als eerste voorbeeld hiervan beschouwen we berekeningen betreffende *elastische verslapping* van het kristalrooster (d.i. verlaging van de Debye-temperatuur). De reden waarom we dit als eerste voorbeeld gekozen hebben, is, dat dit, op een wat verrassende wijze, aansluit op het voorgaande. De S - x - en de H - x -curves geven nl. een min of meer gespiegeld verloop te zien vergeleken met die in het juist besproken voorbeeld van verstarring.

Enige wetmatigheden bij verdunde oplossingen

Elastische verslapping van de vaste fase

Terwijl verstarring van een vloeistofmengsel gepaard gaat met verlaging van energie en entropie, gaat elastische verslapping van een vaste fase, die veroorzaakt wordt door substitutie van atomen die moeilijk in het rooster passen, gepaard met energieverhoging en „entropiewinst”. Onder dit laatste verstaan we een toename van de entropie met x die groter is dan die volgens Gibbs. We zullen deze extratoename aanduiden met S_{ex} :

$$\begin{aligned} S_{ex} &= S - S_{Gibbs} \\ &= S + R \{x \ln x + (1-x) \ln (1-x)\} \dots (11) \end{aligned}$$

Voor de bestudering van het verschijnsel van elastische verslapping hebben wij de oplosbaarheid x_e van een aantal elementen (Mg, Cu, Si, Mn, Cr en Ni) in vast aluminium met elkaar vergeleken. In al deze gevallen is de oplosbaarheid klein.

[4] Dit geldt ook reeds als één van de oplosbaarheden afneemt met toenemende temperatuur.

We gaan weer uit van formule (8):

$$\frac{dx_e}{dT} = \frac{dS/dx - \Delta S/\Delta x}{d^2G/dx^2}.$$

Wat we eerst gaan doen, is laten zien hoe men — door bepaalde veronderstellingen in te voeren — deze formule aanzienlijk kan vereenvoudigen. We zullen niet iedere stap in deze vereenvoudiging volledig toelichten, doch ernaar streven de grote lijn duidelijk te maken.

Bij kleine x kunnen we voor H en S van een binaire fase schrijven:

$$H = fx + gx^2 + \dots \quad (12)$$

en

$$S = -R \{x \ln x + (1-x) \ln (1-x)\} + hx + ix^2 + \dots \quad (13)$$

(waarbij we dus $G = 0$ voor $x = 0$ gekozen hebben). Een eenvoudige berekening leert dat we derhalve d^2G/dx^2 voor kleine x gelijk mogen stellen aan RT/x_e . Voor verg. (8) schrijven we nu:

$$\frac{dx_e}{dT} = \frac{dS/dx - \Delta S/\Delta x}{RT/x_e} \quad (14)$$

Aangezien voor een evenwicht geldt dat $dG/dx - \Delta G/\Delta x$ nul is, en $G = H - TS$, is:

$$dS/dx - \Delta S/\Delta x = \frac{dH/dx - \Delta H/\Delta x}{T} \quad (15)$$

Invullen van (15) in (14) geeft:

$$\frac{dx_e}{dT} = \frac{dH/dx - \Delta H/\Delta x}{RT^2/x_e} \quad (16)$$

$dH/dx - \Delta H/\Delta x$ is onafhankelijk van T indien:

- de samenstelling x' van de coëxisterende fase vrijwel constant is;
- de soortelijke warmte c_p als functie van x niet te grote afwijkingen van een lineair verloop vertoont. Gemakshalve nemen we verder nog aan:
- dat x' niet alleen vrijwel constant, maar ongeveer 1 is (hetgeen erop neerkomt dat we de coëxisterende fase als component nemen), en
- dat de beide coëxisterende fasen dezelfde structuur hebben.

Dan kunnen we $\Delta H/\Delta x$ (en $\Delta S/\Delta x$) gelijk nul nemen en er geldt:

$$\frac{dx_e}{dT} = \frac{dH/dx}{RT^2/x_e} \quad (17)$$

ofwel:

$$\frac{d(R \ln x_e)}{d(-1/T)} = dH/dx \quad (18)$$

Daar dH/dx niet van T afhangt, levert integratie op:

$$\log x_e = a - b/T \quad (19)$$

waarin a en b constanten zijn. Dat de logaritme van x_e lineair verloopt als functie van $1/T$, heeft men bij de genoemde systemen, en ook bij andere, inderdaad gevonden.

Alvorens iets te zeggen over de waarde van a en b voor de verschillende systemen, willen we eerst hun fysische betekenis toelichten. De constante b , de helling van de rechte, is een *enthalpie* gegeven, met name een maat voor dH/dx , zoals men onmiddellijk uit (18) afleest.

De constante a , die men bepaalt door extrapolatie van het snijpunt van de rechte met de as $1/T = 0$, blijkt een *entropie* gegeven te zijn, en wel een maat voor dS_{ex}/dx .

Het verband tussen a en dS_{ex}/dx laat zich als volgt afleiden. Met behulp van (18) vinden we:

$$R \ln x_e = 1/T \frac{dH}{dx} + R \ln x_{extrap},$$

waarin x_{extrap} de geëxtrapoleerde x -waarde is voor $1/T = 0$. Met behulp van verg. (15), waarin $\Delta S/\Delta x$ en $\Delta H/\Delta x$ nul genomen zijn, wordt snel afgeleid:

$$R \ln x_e = -\frac{dS}{dx} + R \ln x_{extrap}.$$

Invullen van (11) geeft, na enige uitwerking:

$$\frac{dS_{ex}}{dx} = R \ln x_{extrap} = \frac{Ra}{\log e} \quad (20)$$

Bij oplossing van Mg, Cu, Si, Mn, Cr en Ni in vast aluminium blijkt in de genoemde volgorde zowel a als b toe te nemen. Dit verloop is samen te vatten in de regel: Naarmate in een vaste stof substitutie van een bepaalde kleine hoeveelheid vreemde atomen moeilijker gaat (grotere dH/dx), zal het rooster „slapper” worden, zal het meer aan beweeglijkheid winnen, hetgeen een grotere S_{ex} met zich meebrengt [5].

De elastische verslapping kan men zich teweggebracht denken door toeneming van het percentage lege roosterplaatsen (vacatures) als gevolg van de substitutie van de vreemde atomen. Het is nl. te verwachten dat het verwijderen van een atoom minder energie kost als het zich naast een atoom bevindt waarmee het een minder gunstige energetische wisselwerking heeft. Dat lege roosterplaatsen de bewegingsmogelijkheden voor de atomen vergroten, zal zonder meer duidelijk zijn. Inderdaad vindt men dat de elasticiteitsmodulus van een metaal relatief sterk afneemt als men moeilijk oplosbare elementen erin oplost [6].

Men zij er nog uitdrukkelijk op gewezen dat het hier uitsluitend om *elastische* verslapping gaat. De weer-

stand tegen *plastische* vervorming zal door de aanwezigheid van vacatures, evenals door die van andere onregelmatigheden in het rooster, juist versterkt worden.

We gaan nu verder met de afleiding van enige vrij algemeen bekende wetten die voor verdunde oplossingen gelden, zoals de wet van Raoult en de wet van Van 't Hoff.

De wet van Raoult

Nogmaals schrijven we voor H en S van een binaire fase bij kleine x :

$$H = fx + gx^2 + \dots \text{ en}$$

$$S = -R\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\} + hx + ix^2 + \dots$$

Voor de chemische potentiaal ^[7],

$$\mu_1 = G - x \frac{dG}{dx},$$

vinden we met deze vergelijkingen:

$$\mu_1 = RT \ln(1-x) + ax^2 + \dots \quad (21)$$

De parameters f en h zijn weggevallen, terwijl g en i in a tot uitdrukking komen. Door $\ln(1-x)$ te ontwikkelen tot $-x - \frac{1}{2}x^2 - \dots$ kunnen we voor μ_1 schrijven:

$$\mu_1 = -RTx - (\frac{1}{2}RT - a)x^2 + \dots \quad (22)$$

Bij voldoende kleine x mogen we de tweede en hogere machten van x verwaarlozen, waarmee alle voor een bepaald systeem specifieke „mengparameters” wegvallen:

$$\mu_1 = -RTx \quad (23)$$

Deze vergelijking zegt o.a. dat bij verdunde oplossingen de partiële druk van het oplosmiddel lineair afneemt met de (molaire) concentratie van de opgeloste stof, *onafhankelijk van de aard van de opgeloste stof*. Dit is de wet van Raoult. Hoe verdund de oplossing hiervoor moet zijn, hangt af van de parameter a in (21).

De wet van Van 't Hoff

Gebruik makend van verg. (23), gaan we nu een betrekking afleiden die ons iets leert over het verloop van de twee evenwichtslijnen die in een binair T - x -diagram hun begin hebben in een smeltpunt, overgangspunt of kookpunt. Om de gedachten te bepalen, nemen we een smeltpunt bij de absolute temperatuur T_0 , met een hier ontspringende liquidus- en soliduscurve (fig. 11).

Het verloop van deze curven vinden we uit de voorwaarde dat de μ 's van beide coëxisterende fazen gelijk

moeten zijn. Bij het smeltpunt T_0 van de zuivere stof A ($x = 0$) is $G_{\text{vloeistof}} - G_{\text{vast}} = \mu_1 \text{ vloeistof} - \mu_1 \text{ vast} = 0$. Veranderen we de temperatuur een weinig tot T , dan wordt $\mu_1 \text{ vloeistof} - \mu_1 \text{ vast} = (T_0 - T)\Delta S$, waarin ΔS de smeltentropie is. Wil het evenwicht gehandhaafd blijven, dan moet de concentratie van B in de vaste stof veranderen van 0 tot x_s en in de vloeistof tot x_l .

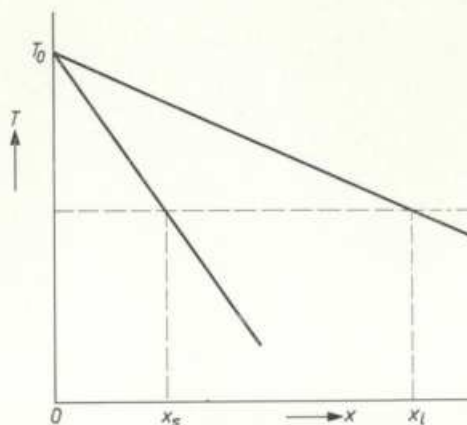


Fig. 11. Ter afleiding van de wet van Van 't Hoff.

Met behulp van verg. (23) kunnen we als evenwichtsvoorwaarde schrijven:

$$-RTx_l + RTx_s + (T_0 - T)\Delta S = 0,$$

ofwel:

$$RT(x_l - x_s) = (T_0 - T)\Delta S.$$

Daar deze formule alleen geldt voor kleine x_s en x_l , mogen we hiervoor schrijven:

$$\left(\frac{dx_s}{dT} - \frac{dx_l}{dT}\right)_{T=T_0} = \frac{\Delta S}{RT_0} = \frac{\Delta H}{RT_0^2} \quad (24)$$

Dit is de betrekking van Van 't Hoff, het best bekend als de formule voor „vriespuntsverlaging”. Want in het geval dat x_s steeds nul is (geen mengkristalvorming), kunnen we hiermee berekenen hoeveel het smeltpunt daalt door oplossing van een bepaalde kleine hoeveelheid stof.

Indien er wel mengkristallen worden gevormd, is deze berekening niet meer mogelijk en geeft de formule ons alleen het *verschil* tussen de helling van de twee betrokken evenwichtslijnen. Zij geldt overigens zeer algemeen, b.v. ook als het smeltpunt (of resp. overgangspunt, kookpunt) door toevoeging van een tweede component *omhoog* gaat.

[5] In werkelijkheid gaan de veronderstellingen (c) en (d) niet op voor de beschouwde systemen, maar dit verandert niets aan de hier vermelde conclusie, zie het in ^[1] aangehaalde artikel.

[6] W. Köster en W. Rauscher, Z. Metallkunde **39**, 111, 1948; C. Zener, Thermodynamics in physical metallurgy, Amer. Soc. Metals 1950, blz. 16.

[7] Zie verg. (11) in deel I.

Om de beide beginhellingen afzonderlijk vast te leggen — waardoor we de vriespuntsverlaging ook zouden kunnen berekenen in geval van mengkristalvorming — zouden we μ_2 in de beschouwing moeten betrekken, hetgeen tot consequentie zou hebben dat er specifieke „mengparameters” van het systeem in de formule komen. Het voordeel van de betrekking van Van 't Hoff is juist dat we ermee kunnen werken *zonder* nadere kennis van het binaire systeem, alléén met de kennis van de smeltentropie (of smeltwarmte) en smelttemperatuur van de *zuivere* component.

De formule maakt het aldus mogelijk om experimenteel bepaalde toestandsdiagrammen op eenvoudige wijze te controleren. We zullen dit met een enkel voorbeeld toelichten. Tot slot geven we aandacht aan nog een andere wijze van controle, die toegepast is bij het zo belangrijke Fe-C-diagram.

Controle van binaire toestandsdiagrammen

In het T - x -diagram van het systeem Ag-Au dat in het in [3] geciteerde boek van Hansen c.s. is weergegeven (zie ook fig. 9 in deel I), vormen de solidus- en de liquiduscurve een „sigaar” die in het midden ongeveer 15 °C „dik” is. Met behulp van verg. (24) vindt men direct al dat de sigaar aan de uiteinden veel spits moet zijn. Met een beschouwing aan de hand van fig. 2 kan men afleiden dat het smelttraject in het midden kleiner dan 2 °C moet zijn [8]. Een recente bepaling van White gaf hiervoor inderdaad 1,5 °C [9]. De soliduscurve van het eerstgenoemde diagram bleek te laag te liggen. Dit is vaak het geval als het afkoelen van de smelt niet zeer langzaam gebeurt. De eerst stollende delen in het bedoelde systeem zijn rijk aan Au, en naarmate de temperatuur daalt, neemt het gehalte aan Au af. Indien echter wegens te snel afkoelen de diffusie in de vaste toestand als het ware niet bij machte is om de concentratieverandering bij te houden, zullen er relatief Au-arme en Ag-rijke zones overblijven. Het „eindstolpunt” ligt dan bij lagere temperatuur dan als de legering zéér langzaam afgekoeld is (en dan het „beginsmeltpunt” na homogeen gloeien).

Ook in het systeem Fe-C werd vroeger de soliduscurve van γ -Fe (EJ in fig. 12) in het algemeen veel te laag getekend. Direct is te constateren dat dit diagram niet juist is: men moet nl. bij het beschouwen van het diagram bedenken dat de krommen EJ en CB weliswaar bij J en B ophouden stabiel te zijn, maar dat ze in principe doorlopen, en wel naar het metastabiele smeltpunt van γ -Fe. Met andere woorden: de metastabiele verlengden van EJ en CB moeten elkaar ergens op de verticale Fe-as snijden.

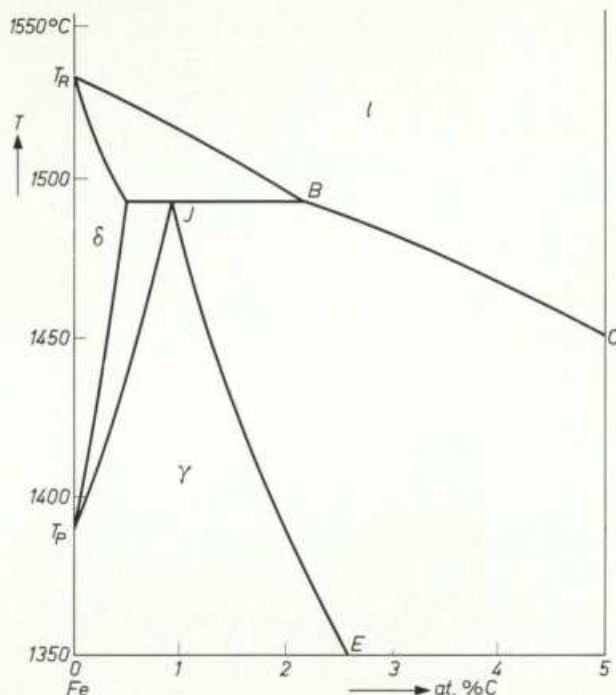


Fig. 12. Gedeelte van Fe-C-diagram volgens oude opvatting.

Nu blijft nog de vraag: wáár op de as? Laat ons voor het antwoord op deze vraag naar fig. 13 kijken. Het diagram geeft onderlinge verschillen in vrije enthalpie ΔG van de fazen γ , δ en l van Fe als functie van de temperatuur. Steeds is het verschil genomen met de vrije enthalpie van fase δ ; de horizontale lijn $\Delta G = 0$ heeft derhalve betrekking op deze fase. Voorts is verondersteld dat de ΔG - T -lijnen van de andere fazen ook rechten zijn, dus dat hun helling, ΔS , onafhankelijk is van de temperatuur. Deze veronderstelling is gerechtvaardigd, omdat het desbetreffende temperatuurtraject relatief klein is.

De berekening komt neer op het berekenen van de driehoek PQR . T_P is de overgangstemperatuur $\gamma = \delta$, T_R de smelttemperatuur $\delta \rightarrow l$ en T_Q de onbekende smelttemperatuur $\gamma \rightarrow l$. De hellingen van PQ en RQ worden gegeven door experimenteel bekende waarden van ΔS , resp. de overgangsentropie voor $\gamma \rightarrow \delta$ en de smeltentropie voor $\delta \rightarrow l$. De smeltentropie is 2,0 cal/graad, in goede overeenstemming met de eerder ge-

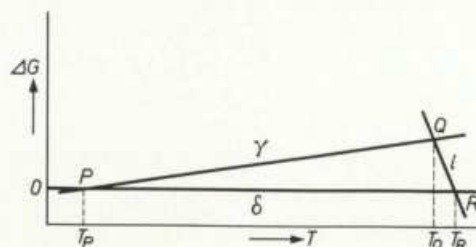


Fig. 13. Ter berekening van het metastabiele smeltpunt T_Q van γ -Fe.

[8] J. L. Meijering, Proc. Symp. Nat. Phys. Lab., 1958, deel 2, publ. no. 5A.

[9] J. L. White, Trans. Metallurg. Soc. AIME 215, 178, 1959.

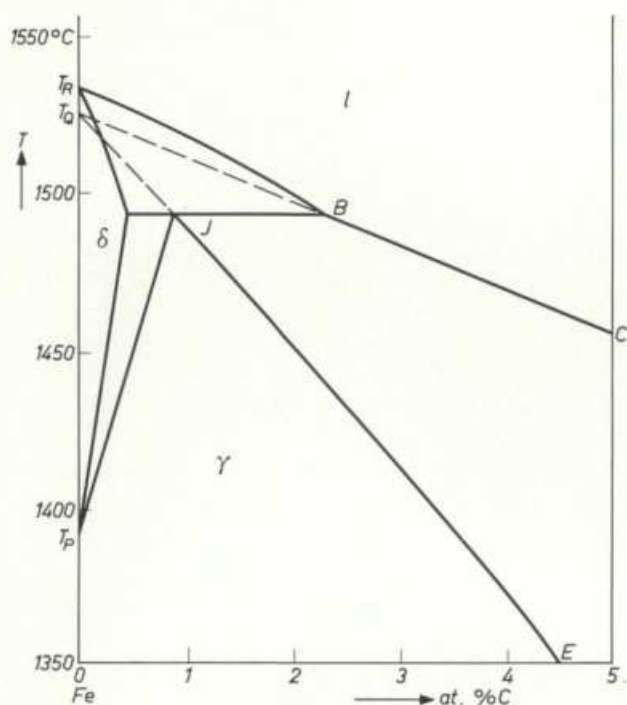


Fig. 14. Moderner opvatting van Fe-C-diagram. De grenslijnen van het tweefazengebied $\gamma + l$ komen in hun verlengde te zamen in het metastabiele smeltpunt van γ -Fe. De afwijkende vorm van het diagram in fig. 12 wordt verklaard door de experimentele moeilijkheid om de soliduscurve goed te bepalen; vaak komt deze te laag te liggen.

noemde regel van Richards ($1,1 R = 2,2$ cal/graad). Zoals te verwachten, is de overgangsentropie veel kleiner: 0,13 cal/graad.

Uit een eenvoudige geometrische beschouwing volgt dat $(T_R - T_Q)/(T_Q - T_P) = 0,13/2,0$. Nu is $T_R - T_P = 138^\circ\text{C}$, en dus is:

$$T_R - T_Q = 138 \times 0,13/(2,0 + 0,13) = 8^\circ\text{C}.$$

De metastabiele verlengden van de grenslijnen van het tweefazengebied $\gamma + l$ in het Fe-C-diagram moeten elkaar dus 8°C beneden het stabiele smeltpunt op de Fe-as ontmoeten. De kromme EJ moet dus in werkelijkheid met een veel kleinere helling in J aankomen, en ongeveer lopen als in fig. 14 is getekend.

Samenvatting II. Behandeld worden o.a.: berekening van spinodale, kritisch punt en grens van een ontmenggebied; berekeningen aan toestandsdiagrammen met vlak verlopende solidus- of liquiduscurve; een beschouwing over elastische verslapping van de vaste fase; tot slot de wet van Raoult, de wet van Van 't Hoff en eenvoudige berekeningen ter controle van toestandsdiagrammen.

Recente wetenschappelijke publikaties van medewerkers van Philips' laboratoria en fabrieken

Van deze publikaties, voor zover niet met een sterretje * gemerkt, verstrekt de Administratie van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven, op aanvraag overdrukken.

- 3276:** H. de Lang en G. Bouwhuis: A gas laser with a non-degenerate configuration of three plane mirrors (Physics Letters **5**, 48-50, 1963, no. 1).
- 3277:** M. J. Sparnaay: The reaction between water vapor and the germanium surface (Ann. New York Acad. Sci. **101**, 973-982, 1963).
- 3278:** B. Lopes Cardozo en F. F. Leopold: Human code transmission. Letters and digits compared on the basis of immediate memory error rates (Ergonomics **6**, 133-141, 1963, no. 2).
- 3279:** H. Breimer: The influence of main- and vestigial-sideband widths on picture quality (I.E.E. Conf. Rep. Series no. 5 (Television Engineering), 1962, blz. 5-11, gepubl. 1963).
- 3280:** J. Haantjes: Pick-up and display tubes for colour television (als **3279**, blz. 55-58).
- 3281:** M. Koedam, A. A. Kruithof en J. Riemens: Energy balance of the low-pressure mercury-argon positive column (Physica **29**, 565-584, 1963, no. 5).
- 3282:** H. P. Peloschek: Square loop ferrites and their applications (Progress in dielectrics **5**, 37-93, 1963).
- 3283:** E. H. P. Cordfunke en A. A. van der Giessen: Pseudomorphic decomposition of uranium peroxide into UO_3 (J. inorg. nucl. Chem. **25**, 553-555, 1963, no. 5).
- 3284:** J. van Dijk, V. G. Keizer en H. D. Moed: Synthesis of β -phenylethylamine derivatives, VIII. Four diastereoisomers of 1-(4'-hydroxyphenyl)-2-(1"-methyl-3"-phenylpropylamino) propanol (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **82**, 189-201, 1963, no. 2).
- 3285:** P. B. Braun en J. A. Goedkoop: An X-ray and neutron-diffraction investigation of the magnetic phase $\text{Al}_{0.89}\text{Mn}_{1.11}$ (Acta crystall. **16**, 737-740, 1963, no. 8).
- 3286:** B. B. van Iperen: Experimental CW klystron for multiplication from 30 tot 2.5 millimeters (Proc. IEEE **51**, 935-937, 1963, no. 6).
- 3287:** G. Diemer en B. Bölger: Proposal for reduction of diffraction losses in P - N lasers (Physica **29**, 600-601, 1963, no. 6).
- 3288:** J. S. van Wieringen, Y. Haven en A. Kats: Paramagnetic resonance of colour centres in alpha-quartz containing germanium (Magnetic and electric resonance and relaxation, Proc. XIth Coll. Ampère, Eindhoven 1962, blz. 403-408, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1963).
- 3289:** J. Dieleman: Paramagnetic resonance of a photosensitive centre in CdS : Cu, Ga (als **3288**, blz. 409-413).
- 3290:** S. Duinker: Basic network elements for the synthesis of non-linear systems (Monograph on radio waves and circuits, red. S. Silver, blz. 320-329, Elsevier, Amsterdam 1963).
- 3291:** C. M. van der Burgt en H. S. J. Pijls: Motional positive feedback systems for ultrasonic power generators (IEEE Trans. on Ultrasonics Engng. **UE-10**, 2-19, 1963, no. 1).
- 3292:** J. L. Meijering: Usefulness of a $1/\gamma$ plot in the theory of thermal etching (Acta metallurgica **11**, 847-849, 1963, no. 8).
- 3293:** G. Blasse en D. J. Schipper: Antiferromagnetism of CoRh_2O_4 and NiRh_2O_4 (Physics Letters **5**, 300, 1963, no. 5).
- 3294:** D. J. van Ooijen en W. F. Druyvesteyn: Analogon of Barkhausen noise observed in a superconductor (Physics Letters **6**, 30-31, 1963, no. 1).
- 3295:** A. L. Zijlstra: The viscosity of some silicate glasses in connection with thermal history (Phys. Chem. Glasses **4**, 143-151, 1963, no. 4).
- 3296:** G. E. G. Hardeman: Electron and nuclear spin resonance in N -type silicon carbide (J. Phys. Chem. Solids **24**, 1223-1231, 1963, no. 10).
- 3297:** A. Bril en W. van Meurs-Hoekstra: Verwendung von Beugungsgittern in kleinen Spiegelmonochromatoren (Z. Instrumentenk. **71**, 232-234, 1963, no. 8).
- 3298:** H. Bremmer: Scattering by a perturbed continuum (Symp. on electromagnetic theory and antennas, Copenhagen 1962, blz. 665-699, Pergamon Press, Oxford 1963).
- 3299:** W. van Gool: Vapour pressure measurements of Cd and Cd-Ag alloys at 950 °C (Proc. Kon. Ned. Akad. Wet. **B 66**, 209-215, 1963, no. 4).
- 3300:** J. Hornstra: Dislocations in spinels and related structures (Materials Sci. Res. **1**, 88-97, 1963).
- 3301:** H. de Lang en G. Bouwhuis: Experimental analysis of Zeeman polarisation effects in the output of a He-Ne laser (Physics Letters **7**, 29-30, 1963, no. 1).
- 3302:** J. Volger en C. W. Berghout: Fysische eigenschappen en chemie van harde supergeleiders (supergeleiders van de tweede soort) (Ned. T. Natuurk. **29**, 322-330, 1963, no. 9).